

Série A. — N° 1018
N° d'ordre : 1854

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR M. JEAN GALIBOURG

INGÉNIEUR DES ARTS ET MANUFACTURES

1^{re} Thèse :

THERMO-ÉLECTRICITÉ DES MÉTAUX & ALLIAGES

2^e Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le **11 JUIN** 1925 devant la Commission d'examen

M. H. LE CHATELIER, *Président.*

MM. CHARLES FAPRY
A. GUILLET } *Examineurs.*



Éditions de la *REVUE DE METALLURGIE*
5, CITÉ PIGALLE, PARIS (IX^e)

1925

Série A. — N° 1018
N° d'ordre : 1854

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR M. JEAN GALIBOURG

INGÉNIEUR DES ARTS ET MANUFACTURES

1^{re} Thèse :

THERMO-ÉLECTRICITÉ DES MÉTAUX & ALLIAGES

2^e Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le **11 JUIN** 1925 devant la Commission d'examen

M. H. LE CHATELIER, *Président.*

MM. CHARLES FABRY {
A. GUILLET } *Examinateurs.*



Editions de la *REVUE DE METALLURGIE*
5, CITÉ PIGALLE, PARIS (IX^e)

—
1925

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen. M. MOLLIARD, *Professeur*, Physiologie végétale.

Doyen honoraire . . . P. APPELL.

Professeurs honoraires . P. PUISEUX.

C. VÉLAIN.

V. BOUSSINESQ.

A. HALLER.

A. JOANNIS.



Professeurs Emile PICARD..... Analyse supérieure et algèbre supérieure.

G. KÖNIGS..... Mécanique physique et expérimentale.

E. GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.

P. JANET..... Electrotechnique générale.

F. WALLERANT..... Minéralogie.

H. ANDOYER..... Astronomie.

P. PAINLEVÉ..... Mécanique analytique et mécanique céleste.

E. HAUG..... Géologie.

H. LE CHATELIER..... Chimie générale.

Gabriel BERTRAND..... Chimie biologique.

Mme P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.

M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).

C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.

G. URBAIN..... Chimie minérale.

Emile BOREL..... Calcul des probabilités et Physique mathématique.

L. MARCHIS..... Aviation.

Jean PERRIN..... Chimie physique.

H. ABRAHAM..... Physique.

E. CARTAN..... Géométrie supérieure.

L. LAPICQUE..... Physiologie.

L. GENTIL..... Géographie physique.

E. VESSIOT..... Théorie des groupes et calcul des variations.

A. COTTON..... Physique générale.

J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.

Charles FABRY..... Physique.

Charles PÉREZ..... Zoologie.

A. LEDUC..... Physique théorique et physique céleste.

Léon BERTRAND..... Géologie appliquée et géologie régionale.

R. LESPIEAU..... Théories chimiques.

E. RABAUD..... Biologie expérimentale.

P. PORTIER..... Physiologie comparée.

E. BLAISE..... Chimie organique.

P.-A. DANGEARD..... Botanique.

C. MAURAIN..... Physique du globe.

P. MONTEL..... Mathématiques générales.

P. WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.

O. DUBOSCQ..... Biologie maritime.

M. TIFFENEAU..... Chimie (Enseignement P. C. N.).

N. Mécanique rationnelle.

E. HÉROUARD..... Zoologie.

Rémy PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).

G. SAGNAC..... Physique théorique et physique céleste.

E. PÉCHARD..... Chimie (Enseignement P. C. N.).

V. AUGER..... Chimie analytique.

M. GUICHARD..... Chimie minérale.

A. GUILLET..... Physique.

G. JULIA..... Mathématiques générales.

C. MAUGUIN..... Minéralogie.

L. BLARINGHEM..... Botanique.

A. MICHEL-LÉVY..... Pétrographie.

Secrétaire. Daniel TOMBECK.

A mon Père,

M. A. GALIBOURG

Avocat à Saint-Nazaire

A mon Maître,

M. LÉON GUILLET

Directeur de l'École Centrale des Arts & manufactures

THERMO-ÉLECTRICITÉ DES MÉTAUX & ALLIAGES

PLAN :

PREMIÈRE PARTIE

Historique.

DEUXIÈME PARTIE

Etude théorique.

TROISIÈME PARTIE

Applications.

CHAPITRE I. — Mesure des températures.

CHAPITRE II. — Etude physico-chimique des alliages.

§ I. — *Méthode directe.*

A. Potentiomètre.

B. Mesure directe.

§ 2. — Méthode par différence

A. Entre deux températures fixes.

B. Ecart constant mais températures variables. $\left\{ \begin{array}{l} a) \text{ qualitativement.} \\ b) \text{ quantitativement.} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} 1^{\circ} \text{ Potentiomètre.} \\ 2^{\circ} \text{ Mesure directe.} \end{array} \right.$

§ 3. — Méthode de M. Benedicks.

CHAPITRE III. — Utilisation de la force thermo-électromotrice pour le classement de quelques alliages dans les laboratoires et les ateliers.

CHAPITRE IV. — Utilisation de la force thermo-électromotrice pour la mesure du degré d'écroutissage.

QUATRIÈME PARTIE

Correspondance entre la théorie classique de Thomson et les courbes obtenues pratiquement.

CINQUIÈME PARTIE

Bibliographie.

Thermo-électricité des Métaux et Alliages

PAR

M. J. GALIBOURG

○ ○ ○

PREMIERE PARTIE

HISTORIQUE.

En 1910, dans la *Revue de Métallurgie*, M. Broniewsky a exposé l'historique des forces thermo-électriques de contact.

En voici les principales étapes :

1769 : Franklin et Cavendish observent, au moyen de l'électroscope, qu'une barre métallique froide mise au contact d'une barre chaude de même métal se charge positivement. En 1798, Ritter constate, au moyen du galvanomètre, le passage d'un courant. Ces deux observations décelaient un cas particulier des phénomènes thermo-électriques que Becquerel, en 1823, Thomson, en 1852, et M. Benedicks, tout récemment, devaient généraliser.

1822 : Seebeck réalise l'expérience, devenue classique, du couple thermo-électrique de deux métaux.

1823 : Cumming signale l'inversion des courants, Becquerel et Yelin étudient les circuits homogènes inégalement chauffés, puis, de 1826 à 1829, Becquerel, poursuivant l'étude de la thermoélectricité, établit les propriétés additives des forces électromotrices de deux ou plusieurs métaux en fonction de la température.

1834 : Peltier montre que le passage d'un courant à travers la jonction de deux métaux est accompagné d'une évolution de chaleur.

1836 : Pouillet propose de mesurer les températures élevées (1.000° C) au moyen d'un couple fer-platine.

1851 : Bollmann entreprend l'étude thermo-électrique des alliages et montre que la loi des mélanges ne s'applique pas.

1852 : W. Thomson établit la théorie des phénomènes thermo-électriques en précisant les conditions d'existence de l'effet qui porte son nom.

1859 : Joule propose d'utiliser les forces thermo-électromotrices pour reconnaître le degré de carburation d'un acier.

1862 : des formules sont proposées par Gauguin ($E^2 = at + bt^2$) et par Avenarius ($E = at + bt^2$) pour représenter la f. e. m. en fonction de la température.

1866 : Becquerel constate l'existence du point neutre et de la température d'inversion.

1867 : Le Roux étudie quantitativement les effets Peltier et Thomson.

1871 : Tait introduit la notion du pouvoir thermo-électrique.

1885-87 : Battelli étudie le pouvoir thermo-électrique d'un grand nombre d'alliages.

1886-87 : M. H. Le Chatelier propose, pour l.

mesure des températures jusqu'à 1.700° , le couple platine-platine rhodié dont le point neutre est rejeté à l'infini.

1894-96 : Barus et Holmann établissent des formules exponentielles représentant la force thermo-électromotrice des couples.

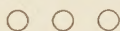
1900-1902 : M. Belloc détermine le pouvoir thermo-électrique du fer et des aciers.

1910-1912 : M. Broniewsky cherche des rela-

tions entre le pouvoir thermo-électrique des alliages et la forme des diagrammes thermiques.

1916-1921 : M. Benedicks étudie l'influence du gradient de température dans un circuit homogène.

Entre temps, un très grand nombre de recherches ont été effectuées par divers expérimentateurs, sur la forme thermo-électromotrice des métaux et alliages, comme en témoigne la liste bibliographique donnée en fin de ce travail.



DEUXIEME PARTIE

ETUDE THÉORIQUE.

Effet Seebeck. — Quand deux métaux sont en contact, il existe généralement une différence de potentiel électrique de part et d'autre du point de jonction. Autrement dit, de chaque côté du point de contact existent des charges électriques qui devraient tendre à se réunir pour se neutraliser, mais qui ne le font pas, étant maintenues séparées par une force électromotrice, dont le point d'application est le point de contact, force égale et de sens contraire à la différence de potentiel constatée. Pour employer une comparaison commode, empruntée à l'hydraulique, dans une conduite forcée reliant un bief d'amont à un bief d'aval (différence de potentiel), on peut empêcher l'écoulement de l'eau par un effort (force électromotrice) égal à la charge de l'eau résultant de la différence de niveau, effort exercé par un piston occupant toute la section de la conduite.

Si les deux métaux forment un circuit fermé, à température uniforme, aux deux points de contact des deux métaux, on a deux forces électromotrices égales et opposées : donc il ne passe aucun courant.

Si le circuit est formé de plusieurs métaux à température uniforme, il ne passe aucun courant, la somme algébrique des forces électromotrices est nulle (loi de Volta).

Le fait de chauffer une des soudures d'un circuit composé de plusieurs métaux rompt l'équilibre des forces électromotrices, ce qui se traduit par le passage d'un courant si le circuit est fermé, ou par une différence de potentiel aux extrémités libres du circuit si celui-ci est interrompu en dehors d'une soudure.

Effet Peltier. — Quand un courant électrique, dû à une cause quelconque, traverse le point de jonction de deux métaux entre lesquels existe une différence de potentiel de contact, de la chaleur est créée ou absorbée au point de jonction suivant que le courant passe dans le sens des potentiels décroissants ou dans le sens des potentiels croissants. Cette quantité de chaleur dégagée ou absorbée s'ajoute algébriquement à la chaleur produite, dans le voisinage du point de jonction, par effet Joule. Les deux phénomènes se distinguent aisément par les caractères suivants :

1° L'évolution de chaleur produite par effet Joule est indépendante du sens du courant ; elle se traduit toujours par un dégagement de chaleur, tandis que l'évolution de chaleur créée par la différence de potentiel de contact change de sens quand le courant lui-même est inversé.

2° La quantité de chaleur due à l'effet Joule

$(KI^2 Rt)$ est proportionnelle au carré de l'intensité, tandis que celle qui résulte de la différence de potentiel (E) de contact $(KEI t)$ est proportionnelle à I .

∴

On admet que la force électromotrice créée au contact de deux métaux A et B à une température T_1 peut être représentée par la différence

$$\gamma_1^A - \gamma_1^B$$

les fonctions γ^A et γ^B étant caractéristiques des métaux A et B , de sorte que si les métaux A et B étaient respectivement mis en contact avec un métal C , à la même température T_1 , les forces électromotrices en contact seraient respectivement représentées par :

$$\gamma_1^A - \gamma_1^C$$

et

$$\gamma_1^B - \gamma_1^C$$

Effet Thomson. — Un métal porté à deux températures différentes, même si, entre ces deux températures, n'existe aucun point de transformation du métal, se comporte au point de vue des forces thermo-électromotrices et des effets électro-thermiques, comme deux métaux différents. On s'en rend compte aisément, *grosso modo*, en chauffant l'extrémité libre d'un fil de cuivre relié à l'une des bornes d'un galvanomètre et en la mettant en contact avec un second fil froid du même métal, relié à la deuxième borne. Le galvanomètre indique la présence d'une force électromotrice.

Mais il y a plus. Dans un fil homogène, le long duquel la température varie, non plus de façon discontinue, comme dans le cas précédent, mais de façon continue, deux tranches voisines, séparées par un intervalle de température infiniment petit : dt , se comportent comme une soudure et donnent lieu à des phénomènes analogues aux deux effets inverses : Seebeck et Peltier. C'est ainsi que si un circuit métallique, composé d'un seul métal recuit et sans point de transformation, est parcouru par un courant et si la répartition de la température est inégale le long de ce fil (fig. 1, trait plein), la por-

tion ab est le siège d'un dégagement de chaleur et cd le siège d'une absorption de chaleur, ou inversement, suivant la nature du métal du fil. Des thermomètres placés dans ces zones, permettent de constater le phénomène (appelé effet Thomson). Tout se passe comme si entre a et b et entre c et d , on avait une infinité de soudures entre des métaux de nature voisine, soudures inégalement chauffées naturellement.

Par analogie avec les phénomènes de Peltier et Seebeck, on est donc conduit à admettre l'hypothèse, vérifiée par ses conséquences : à savoir que chaque point d'un fil inégalement chauffé est le point d'application d'une force électromotrice dont l'intensité varie avec la température de ce point et dont le sens dépend de la nature du métal et du sens de la variation de température le long du fil, au point considéré.

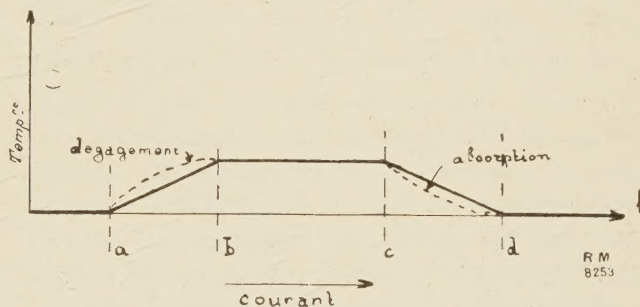


Fig. 1.

On admet que la force électromotrice créée entre deux points infiniment voisins, dans un métal A , distants d'un intervalle de température dt , peut être représentée par :

$$\epsilon_A dt$$

où ϵ_A est une fonction caractéristique de la nature du métal et est fonction également de la température au point considéré.

Entre deux points situés, sur un circuit métallique, dans une portion comprenant un seul métal, ces points étant à des températures T_1 et T_2 , la force électromotrice totale créée est :

$$\int_1^2 \epsilon_A dT$$

On est donc conduit à compléter les effets décrits

plus haut (Peltier et Seebeck) et à ne pas considérer seulement les $(\gamma_1^A - \gamma_1^B)$ résultant du contact des métaux A et B, mais encore à considérer dans la partie du métal A allant de la soudure chaude à la soudure froide, une somme de $\epsilon \, dT$: de même pour le métal B et les autres métaux constituant le circuit.

Effet Benedicks (1). — Les expériences de M. Benedicks semblent indiquer que la théorie précédente n'est qu'une première approximation et que ϵ ne doit pas être fonction de la température seule, mais peut être aussi de $\frac{dT}{dl}$ gradient de température le long du circuit.

En effet, d'après la théorie précédente, dans un circuit monométallique et quel que soit le mode de répartition de la température le long de ce circuit, pourvu que la variation de température entre deux points voisins soit infiniment petite, l'intérieur $\int \epsilon \, dT$ étendue au circuit complet devrait être nulle. Ceci est en désaccord avec les expériences de M. Benedicks, dans lesquelles un courant naît dans un circuit monométallique chauffé dissymétriquement. Or, il est difficile d'admettre que, dans ces expériences, la température varie de façon discontinue le long des circuits étudiés et qu'il n'existe pas une zone de variation continue, si rapide soit-elle, entre deux points très voisins présentant un écart de température notable.

Nous admettons cependant que, dans les expériences courantes, les phénomènes décrits par M. Benedicks sont négligeables, parce que les brusques écarts de température d'un point à un autre sont évités. Toutefois, ces particularités sont à retenir pour ne pas commettre d'erreurs.

Il résulte des hypothèses faites que si les deux métaux A et B (fig. 2) composent un circuit, dont les deux soudures sont portées aux températures T_1 et T_2 , la force électromotrice créée dans le circuit est représentée par :

$$E_{12}^{AB} = \gamma_2^B - \gamma_2^A + \int_2^1 \epsilon_B \, dT + \gamma_1^A - \gamma_1^B + \int_1^2 \epsilon_A \, dT$$

(1) The homogeneous electrothermic effect (1921), Stockholm.

ou, en posant :

$$\gamma_1 - \gamma_2 + \int_1^2 \epsilon \, dT = \int_1^2 \varphi \, dT$$

$$E_{12}^{AB} = \int_1^2 (\varphi_A - \varphi_B) \, dT = \int_1^2 \varphi_A \, dT + \int_2^1 \varphi_B \, dT$$

les fonctions $\varphi_A - \varphi_B$ caractérisant les métaux A et B.

(Dans la suite de cette étude, conformément aux conventions habituelles, A sera le métal étudié, B le métal de comparaison et la force électromotrice E_{12}^{AB} sera considérée comme positive si le courant, qu'elle produit, circule du métal B vers le métal A, à travers la soudure chaude T_2 .)

Si le circuit est composé de plus de deux métaux ABC, on aura de même :

$$\epsilon_{123 \dots}^{ABC \dots} = \int_1^2 \varphi_A \, dT + \int_2^3 \varphi_B \, dT + \dots + \int_n^1 \varphi_k \, dT$$



Fig. 2 et 5.

On en déduit immédiatement les conséquences suivantes :

1° La force thermo-électromotrice entre deux métaux A et B, pour deux températures T_1 et T_2 des soudures, est égale à la somme des forces thermo-électromotrices pour les températures T_1 et T_p d'une part, et pour les températures T_p et T_2 d'autre part, ou :

$$\int_1^2 (\varphi_A - \varphi_B) \, dT = \int_1^p (\varphi_A - \varphi_B) \, dT + \int_p^2 (\varphi_A - \varphi_B) \, dT$$

2° La force thermo-électromotrice entre deux métaux A et B, pour deux températures T_1 et T_2 , est égale à la somme des forces électromotrices entre A et C et entre C et B pour les deux mêmes températures, autrement dit :

$$\int_1^2 (\varphi_A - \varphi_B) \, dT = \int_1^2 (\varphi_A - \varphi_C) \, dT + \int_1^2 (\varphi_C - \varphi_B) \, dT$$

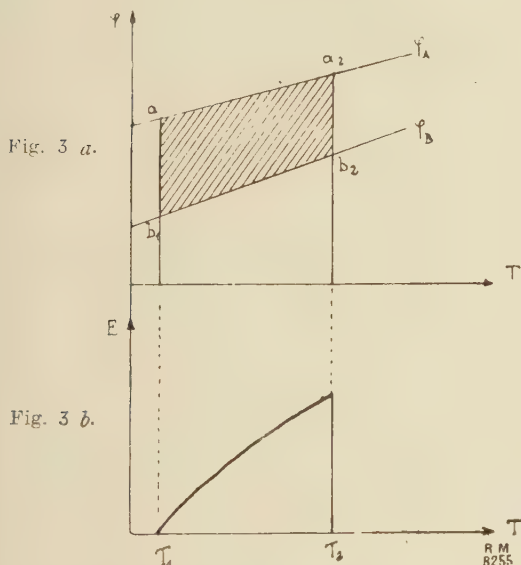
COURBES φ ET COURBES E

L'expression

$$E_{12}^{AB} = \int_1^2 \varphi_A dT + \int_2^1 \varphi_B dT$$

peut être traduite graphiquement de la façon suivante :

Si l'on sait tracer les courbes φ pour les métaux A et B (fig. 3 a), la valeur de E_{12}^{AB} est représentée par l'aire hachurée ($a_1 a_2 b_1 b_2$). Si l'on part d'un



circuit bi-métallique, ayant les deux soudures à la même température, et si l'on fait croître la température de l'une des soudures, la force thermo-électromotrice E_{12}^{AB} varie suivant la courbe figure 3 b.

Les courbes φ peuvent se couper. Dans ce cas, on note plusieurs points remarquables :

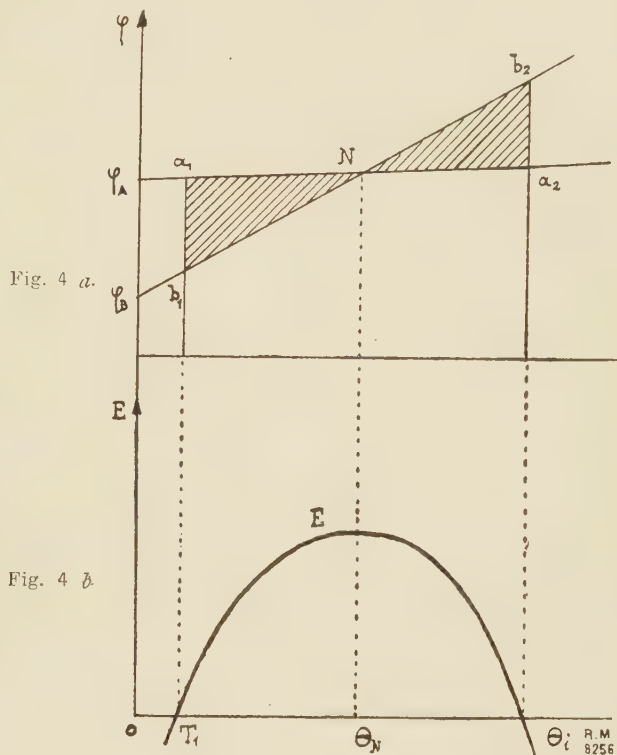
1° Quand T_2 part de T_1 et s'élève. E croît jusqu'à la température θ_N , puis décroît, car l'aire hachurée à droite de N a le signe — dans l'intégrale. Donc θ_N est une température de maximum pour E . Cette température est dite : *point neutre* ;

2° Quand T_2 atteint une température telle que l'aire $N a_2 b_2$ soit égale à $N a_1 b_1$, la force thermo-électromotrice est nulle. La température correspondante θ_i est dite *température d'inversion*.

On voit aisément que θ_N est indépendant de T_1 ,

tandis que θ_i varie avec T_1 ; car faire varier T_1 , c'est déplacer verticalement l'axe des abscisses figure 4, donc ses points de rencontre avec la courbe E .

Souvent les courbes φ sont voisines de droites ; de sorte que la courbe E se confond avec une parabole.



Application du principe de Carnot :

En toute rigueur, le principe de Carnot n'est pas applicable aux circuits thermo-électriques parce que l'un au moins des phénomènes, l'effet Joule, n'est pas réversible. Mais, les phénomènes de Peltier et Thomson sont proportionnels à i (intensité du courant) alors que l'effet Joule est proportionnel à i^2 . Ce dernier phénomène est donc négligeable devant le premier si l'intensité du courant est faible. L'expérience semble confirmer cette façon de concevoir les choses et les relations trouvées, dans le cas des courants faibles, peuvent être généralisées et appliquées aux courants thermo-électriques quelconques.

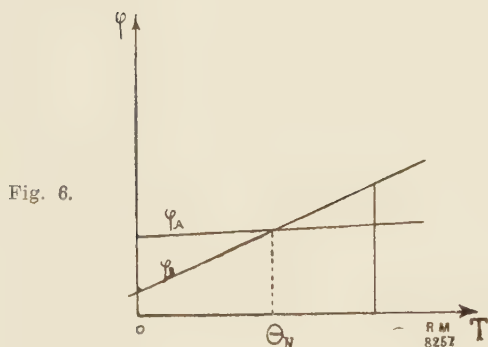
Réalisons un circuit bimétallique A B parcouru par un courant i très faible, en portant l'une des soudures à la température T_1 et l'autre à la température T_2 voisine de T_1 .

On a trouvé précédemment :

$$E_{12}^{AB} = \gamma_2^B - \gamma_2^A + \int_2^1 \varepsilon_B dT + \gamma_1^A - \gamma_1^B - \int_1^2 \varepsilon_A dT$$

ou, en posant :

$$\begin{aligned} \pi_1^{AB} &= \gamma_1^B - \gamma_1^A \\ \pi_2^{AB} &= \gamma_2^B - \gamma_2^A \\ E_{12}^{AB} &= \pi_2^{AB} - \pi_1^{AB} - \int_1^2 (\varepsilon_B - \varepsilon_A) dT \end{aligned} \quad (1)$$



Le principe de Carnot appliqué au circuit complet, avec les restrictions précédentes, donne, en supprimant le facteur commun i :

$$\frac{\pi_2}{T_2} - \frac{\pi_1}{T_1} + \int_2^1 \frac{\varepsilon_B dT}{T} + \int_1^2 \frac{\varepsilon_A dT}{T} = 0 \quad (2)$$

Posons

$$\begin{aligned} T_1 &= T \\ T_2 &= T + dT \end{aligned}$$

(1) et (2) deviennent :

$$dE = d\pi - (\varepsilon_B - \varepsilon_A) dT \quad (1')$$

$$d\left(\frac{\pi}{T}\right) - \left(\frac{\varepsilon_B - \varepsilon_A}{T}\right) dT = 0 \quad (2')$$

De (1') et (2') on déduit :

$$\pi = T \frac{dE}{dT} \quad (3)$$

et, en combinant (3) et (1')

$$\varepsilon_B - \varepsilon_A = T \frac{d^2 E}{dT^2} \quad (4)$$

Discussion :

Si on désigne par θ_N la température du point neutre et par θ_i la température du point d'inversion, la discussion de la formule (3) montre que dans l'hypothèse où les courbes φ ont l'allure déjà indiquée.

1° π est nul pour $T=0$ absolu et pour $T=\Gamma_N$ et passe par un maximum entre ces deux valeurs.

2° Les absorptions et dégagements de chaleur aux contacts chaud et froid se présentent comme suit, en fonction de la température T_2 de la soudure chaude :

Température T_2	Contact chaud	Contact froid
T_1	rien	rien
θ_N	absorption	dégagement
θ_i	dégagement	dégagement
	rien	rien
	absorption	absorption

RÉSUMÉ.

On peut dresser le tableau suivant des divers effets énumérés plus haut. On a supposé les circuits coupés et développés en ligne droite.

I. — Circuit formé de deux métaux.

On chauffe la soudure 2, suivant II. Il se produit un courant dans le sens i , par exemple. Ce courant est dirigé dans un sens tel qu'il tend, par effet Peltier, à produire des évolutions de chaleur I' II' (Indépendamment de tout effet Thomson le long des fils homogènes), telles que le courant dû à I' et II', seuls, serait de sens inverse à i , comme le veut la loi de modération (fig. 7).

On fait passer un courant i , 2 se refroidit suivant II, 1 se réchauffe suivant I, de telle sorte que le courant i' dû à I et II, par effet Seebeck, tend à s'opposer à i et que ce courant i' tendrait à réchauffer II suivant II' et à refroidir I suivant I' (fig. 8).

II. — Circuit formé d'un seul métal.

Un gradient I de température existe dans un circuit homogène. Il crée un courant i qui, par effet

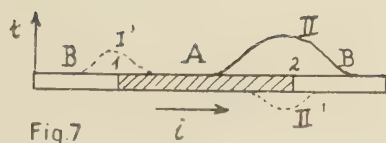


Fig. 7

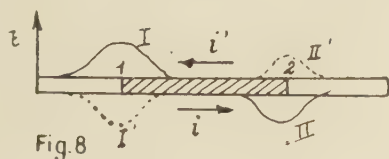


Fig. 8

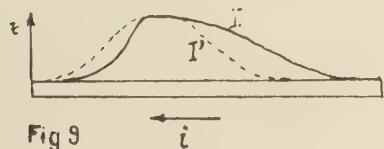


Fig. 9



Fig. 10

Fig. 7 à 10.

Thomson, tend à rétablir la symétrie des températures, suivant I' (fig. 9).

On chauffe une portion du circuit homogène suivant I et l'on fait passer un courant i , la répartition de la température se modifie de façon telle que le nouveau gradient I' tende à s'opposer à i par effet Bénédicks, en créant un courant i' (fig. 10).

M. Bénédicks est allé plus loin. Il a réussi à déceler l'apparition d'un gradient de température dans un fil homogène en faisant passer un courant dans ce fil préalablement porté à température uniforme. Comme dans l'effet Peltier, et contrairement à ce qui se passe pour l'effet Thomson, il n'est plus nécessaire que, dans ce cas, un gradient de température existe avant le passage du courant.

La différence de température entre deux points du circuit est proportionnelle à l'intensité du courant.

C'est une généralisation de l'effet Thomson, conforme au principe de modération.

TROISIEME PARTIE

APPLICATIONS.

CHAPITRE PREMIER

MESURE DES TEMPÉRATURES.

Si l'une des soudures du circuit bi-métallique est maintenue à température constante et qu'au moyen d'un galvanomètre ou d'un potentiomètre, on mesure la force électromotrice créée dans le circuit en fonction de la température de la seconde soudure, on réalise un dispositif thermométrique utilisable depuis des températures les plus basses jusqu'à la température de fusion de l'un des éléments du couple bi-métallique ou de l'un de leurs alliages.

Il faut, pour cela, que cinq conditions soient réalisées :

1° L'effet Bénédicks doit être négligeable ; circuit de section régulière.

2° Le transport de chaleur par effet Thomson doit être sans importance ; condition pratiquement

réalisée pour les très faibles courants dont le circuit est le siège.

3° Les métaux ou alliages utilisés comme fils de couple doivent être dépourvus d'hystérésis thermique.

4° La force thermo-électromotrice doit, dans le domaine d'utilisation du couple, varier toujours dans le même sens, quand la température varie dans un sens déterminé.

5° Il faut étalonner l'appareil, c'est-à-dire déterminer, au moyen d'un certain nombre de points fixes, à quelle force électromotrice correspond une température donnée de la soudure chaude.

L'idée conçue par Pouillet, d'utiliser le couple thermo-électrique pour la mesure des températures, n'est entrée en pratique qu'au jour où M. H. Le

Chatelier a imaginé d'utiliser des circuits constitués par des fils de platine et de platine rhodié ou iridié, dont les points neutres sont rejetés à l'infini.

Pratiquement, le couple thermo-électrique est employé de deux façons, soit en plaçant la soudure chaude au point dont on veut mesurer la température, soit en concentrant sur la soudure chaude, au moyen d'une lentille ou d'un miroir, les radiations calorifiques émises par le corps chaud.

Dans le premier cas, si les fils des couples sont soumis à des températures élevées, ils sont passibles d'altérations qui modifient la f. é. m. correspondant à une température donnée : altérations physiques (grossissement du grain et surchauffe) ou chimiques (réactions entre les gaz et les corps solides entourant le couple et le métal du couple). Ces altérations accompagnées de variations de la f. é. m.

signalées par Callendar, au point de vue de la résistivité des fils, ont été étudiées par Holborn, Henning et Austin, par Hougén et Miller, et récemment, par M. Sourdillon (expériences inédites). Il résulte de ces essais que, pour éviter complètement le dérèglement des couples dans les fours industriels, il suffit de placer les fils des couples dans une canne de silice fermée.

On conçoit qu'une variation de l'état physique ou chimique des couples ait pour effet de faire varier la f. é. m. pour une température déterminée, puisqu'elle modifie, en chaque point, la valeur de la fonction φ de chacun des deux métaux du couple. Un réétalonnage du couple ne peut corriger l'erreur que si toute la partie altérée est chauffée à température uniforme, en cours d'étalonnage et en cours d'emploi.

CHAPITRE II

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES MÉTAUX ET ALLIAGES.

L'application examinée dans ce chapitre est, en quelque sorte, la réciproque de la précédente, car on suppose connues les températures des deux soudures, mesurées par des dispositifs pyrométriques généralement indépendants du circuit étudié. On fait varier les températures des deux soudures ou la nature des deux éléments du couple et l'on mesure, dans chaque cas, la force électromotrice créée dans le circuit.

Il existe plusieurs modes opératoires. J'examinerai successivement les dispositifs utilisés et j'indiquerai très brièvement les résultats obtenus de divers côtés, en développant les résultats de mes recherches personnelles.

§ I. — MÉTHODE DIRECTE.

On peut appeler méthode directe, celle qui consiste à maintenir la soudure 1 à température constante et à faire varier dans des limites plus ou moins étendues, la température de la soudure 2.

Deux façons de procéder peuvent être adoptées :

A) Annuler le courant par l'emploi d'un potentiomètre : c'est la méthode la plus précise, mais c'est aussi la plus longue. Elle ne permet que des tracés par points.

M. Haughton (1) opérait sur des éprouvettes verticales de 15 à 20 cm. de long. L'extrémité supérieure arrivait au milieu d'un petit four électrique vertical. L'extrémité inférieure était placée dans un vase de Dewar contenant de la glace humide. Les extrémités des fils du circuit étaient soudées aux extrémités de l'éprouvette, par fusion de celles-ci et solidification opérée de façon à sceller les extrémités des fils.

M. Haughton a appliqué ce dispositif à l'étude de l'influence du mode de répartition des constituants dans un alliage. Si, par exemple, l'éprouvette en un alliage à deux phases, est constituée

(1) Inst. of Metals, mars 1920.

par un fil assez fin pour pouvoir être assimilée à un empilage de petits éléments de chacune des deux phases, alternativement, la force thermo-électromotrice ne doit pas être la même que si les deux phases formaient des éléments filiformes parallèles à l'axe de l'éprouvette.

M. Haughton a réalisé expérimentalement, les deux cas en constituant des éprouvettes par des empilages d'éléments de deux métaux B et C (cuivre et nickel) suivant les deux modes de répartition envisagés.

Dans le premier cas, si l'on considère les courbes φ_B et φ_C des deux métaux, par rapport au métal A des fils allant au potentiomètre, la force électromotrice est représentée par l'aire hachurée (fig. 11).

$$E = E_B + \frac{E_C - E_B}{2} = \frac{E_B + E_C}{2}$$

quelle que soit la forme des courbes φ_A φ_B φ_C .

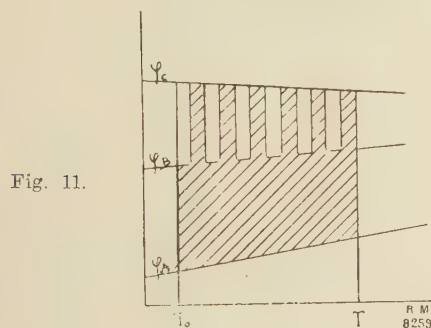


Fig. 11.

Dans le second cas, le calcul doit tenir compte de la résistivité de chacune des deux phases. M. Haughton donne la formule :

$$E = \frac{R_1 E_2 + R_2 E_1}{R_1 + R_2}$$

L'écart entre le calcul et l'expérience a été de 10 % au maximum.

Avec un dispositif analogue, mais la soudure froide étant refroidie par un courant d'eau, M. Matsuda (1) a étudié les alliages de cuivre : bronzes ordinaires de 83 à 68 % de cuivre (fig. 101), laitons β (fig. 93) et bronzes d'aluminium (fig. 92).

B) Intercaler dans le circuit du couple un millivoltmètre donnant directement la f. é. m.

Cette méthode a été suivie en particulier par M. Belloc (2) pour l'étude de la thermo-électricité des aciers. Son principal inconvénient consiste en ce que la sensibilité du galvanomètre doit être telle que la force thermo-électromotrice maximum ne corresponde pas à une déviation du galvanomètre plus grande que ne le permet la graduation du galvanomètre. Or, en général, la force thermo-électromotrice croît avec la température de la soudure chaude, c'est donc la déviation correspondant à la température maximum atteinte pendant l'essai, qui règle la sensibilité du galvanomètre. Celle-ci ne peut dès lors être grande et les points singuliers de la courbe sont peu accentués. M. Belloc développait certaines zones particulièrement intéressantes de ses courbes, en intercalant dans le circuit une force électromotrice contraire constante, ce qui lui permettait de tracer la portion de courbe désirée avec un galvanomètre de sensibilité plus grande, sans que la déviation sortit de l'échelle.

M. Chevenard (1) utilise un « galvanopyromètre » consistant en un galvanomètre à cadre mobile associé à un pyromètre à dilatation, la déviation de ces deux organes étant combinée de façon à donner des déplacements perpendiculaires du spot lumineux. Le métal à étudier est sous forme de fil et constitue l'un des conducteurs d'un couple dont l'autre conducteur est un fil de platine pur. La soudure chaude est insérée dans l'aiguille étalon (en pyros) du pyromètre, dont la dilatation mesure la température.

M. Chevenard a tracé ainsi des courbes $E = f(t)$ très précises d'où il a pu déduire les courbes $\frac{dE}{dt}$ (en traçant les tangentes à la courbe E), sur lesquelles les anomalies apparaissent beaucoup plus accentuées que sur les courbes E. Nous verrons plus loin dans quelles conditions cette opération est possible.

Il a étudié de cette façon, un grand nombre d'al-

(2) Thèse de doctorat. Ann. de Chimie et de Physique, XXX, page 42 (1903).

(1) Revue de Métallurgie, t. XIX, p. 546 (1922).

(1) Science Reports of Tohoku Imperial University, 1922.

liages : fer (trouvant très sensiblement la courbe de MM. Burgess et Scott), nickel pur et cupronickel, nickel-chrôme, nickel-manganèse, nickel-aluminium.

A la suite de mes premières déterminations sur les aciers (voir plus loin) entre 0° et 300° , j'ai établi un dispositif permettant de tracer la courbe $E=f(t)$ directement, jusqu'à des températures élevées (1.000°) en utilisant comme éprouvettes des barreaux assez courts pour pouvoir subir aisément un traitement thermique uniforme, dans toute l'étendue de l'éprouvette.

Le dispositif auquel je me suis arrêté est représenté figure 12.

A est l'éprouvette de 13 cm de long et 4 à 5 mm. de diamètre.

B une pince en nichrôme, à serrage à vis, permettant de serrer le fil E de platine ou de nichrôme contre l'extrémité de l'éprouvette.

C une tige support.

D un couple thermo-électrique platine-platine rhodié.

E le fil de fer, platine ou nichrôme utilisé comme métal de comparaison.

F un fil de laiton soudé à l'étain, à l'extrémité froide de l'éprouvette.

G_1 et G_2 les deux galvanomètres de l'appareil Saladin-Le Chatelier.

H et H' l'arrivée et la sortie d'un courant d'hydrogène.

I un tube de silice.

J un four électrique à résistance.

K une rondelle d'amiante pour diminuer les courants de convection au voisinage de la soudure chaude et réduire le rayonnement du four vers le bas du dispositif.

L un tube réfrigérant pour la soudure froide.

M et M' l'arrivée et la sortie de l'eau de réfrigération.

N une cuve à niveau constant.

Je n'ai pas cherché à effectuer une étude systématique d'une ou de plusieurs séries d'alliages ; mais étant donné l'intérêt que semblait devoir présenter la thermo-électricité pour reconnaître rapidement certaines catégories d'alliages (plus spéciale-

ment certains aciers couramment utilisés dans l'industrie), j'ai voulu voir si, dans ce dernier cas, les divers aciers ordinaires ou spéciaux ne présentaient pas, à des températures assez basses pour pouvoir utiliser l'appareil à bain de mercure décrit plus loin, des points singuliers propres à chacun d'eux permettant de les distinguer rapidement les uns des autres.

Afin de débayer rapidement la question, j'ai

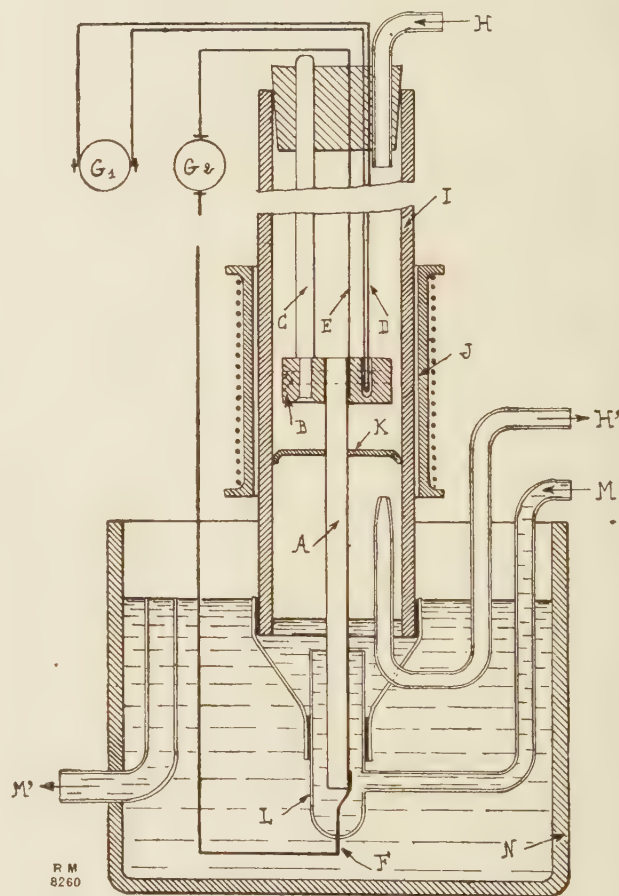


Fig. 12.

donc tracé, depuis la température ordinaire jusqu'à 900° environ, les courbes de E pour quelques aciers ordinaires ou spéciaux parmi les plus couramment utilisés.

Ces courbes ont été tracées en prenant comme métal de référence l'un ou l'autre des trois métaux suivants :

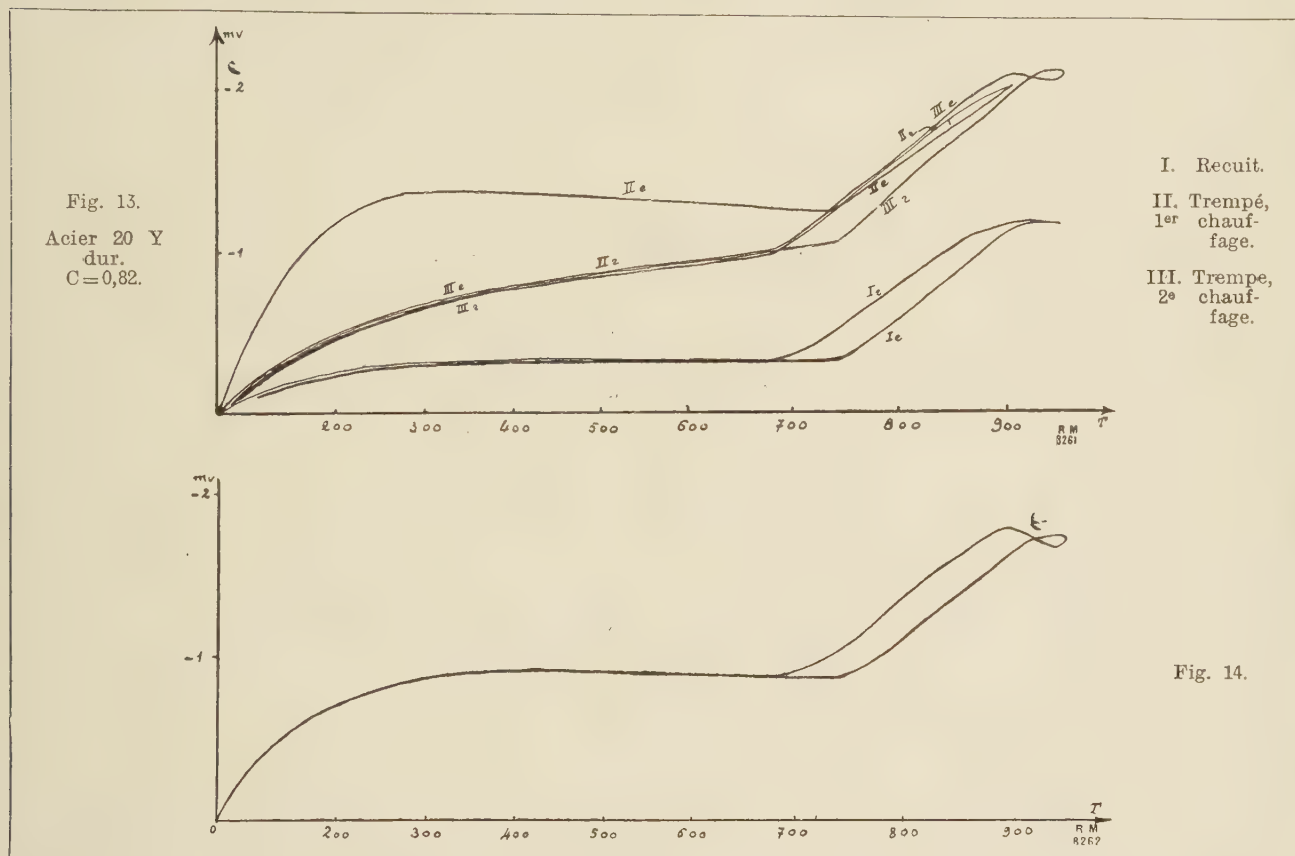
1 ° Le fer, afin de faire ressortir, autant que pos-

sible, les anomalies de l'acier étudié. Dans ce cas, en effet, par suite de la similitude des deux métaux du couple, il n'était pas nécessaire d'intercaler des résistances très grandes dans le circuit, pour éviter que le point lumineux ne sortit de la plaque.

2° Le platine, afin de supprimer les anomalies des courbes dues aux points de transformation du

Ces courbes ont été tracées avec diverses résistances intercalées dans le circuit du couple étudié et calculées de manière que le point lumineux reste dans la plaque.

1° *Courbes directes par rapport au fer.* — Le fil d'acier extra-doux servant de métal de comparaison avait la composition suivante : $C = 0,09$;



fer, quand on emploie ce métal comme métal de comparaison, mais alors il fallait introduire une grande résistance dans le circuit et les anomalies dues aux points de transformation du métal étudié devaient être moins accentuées.

3° Le nichrome, parce qu'à l'exemple du platine, il ne possède pas de point de transformation et que, pratiquement, dans un appareil d'utilisation courante à bain de mercure, tel que celui que j'ai établi pour l'examen thermo-électrique pratique des aciers, il pouvait remplacer le platine, inutilisable en raison des risques d'amalgamation.

$Si = 0,17$; $Mn = 0,29$; $S = 0,00$; $Ni = 0,00$; $P = 0,024$.

Les 3 courbes (fig. 13) concernent un même échantillon d'acier eutectoïde à 0,82 % de carbone et 0,15 % de silicium ; aspect micrographique : perlite pure. La courbe I est la courbe de l'acier recuit. Le point A_1 de l'acier est très nettement marqué à 740° (Ac_1) et 690° (Ar_1). Le point A_3 est confondu avec A_1 . A 900° , mieux marqué sur la courbe III, se trouve le point A_3 du fer.

La courbe II, relative au même échantillon trempé à l'eau au-dessus de $A_1 A_3$, montre que la

trempé a pour effet d'augmenter la valeur absolue de la force thermo-électromotrice produite dans le circuit. Le revenu de l'échantillon s'opère progressivement, sans qu'on note aucune brisure sur la courbe. Noter que la courbe de refroidissement est presque entièrement superposée à la courbe de refroidissement de l'opération suivante.

La courbe III a été tracée sans démonter l'épru-

point A_2 n'est pas marqué. On note un très léger infléchissement de la courbe vers 820° à l'échauffement, 810° au refroidissement (point A_3 de l'acier).

Figure 15 : acier à 5 % de nickel ($C=0,12$; $Ni=5,23$; $Mn=0,01$; $Si=0,05$).

Toujours même forme générale. On note l'augmentation de l'hystérésis thermique du point A_1 ,

Fig. 15.

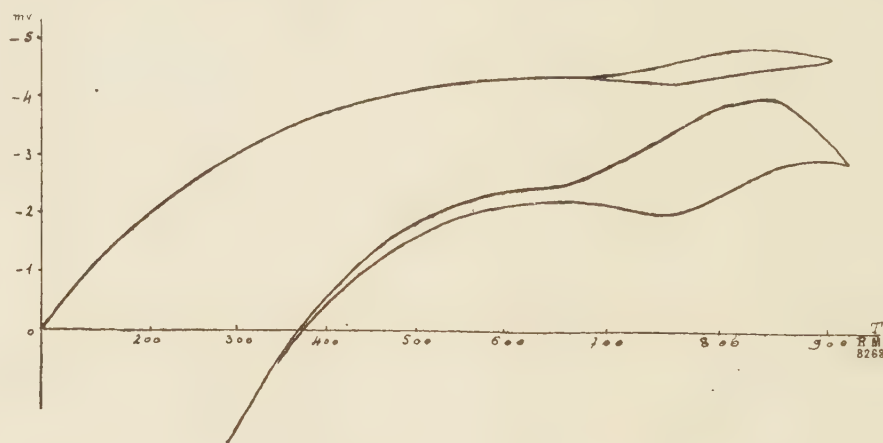
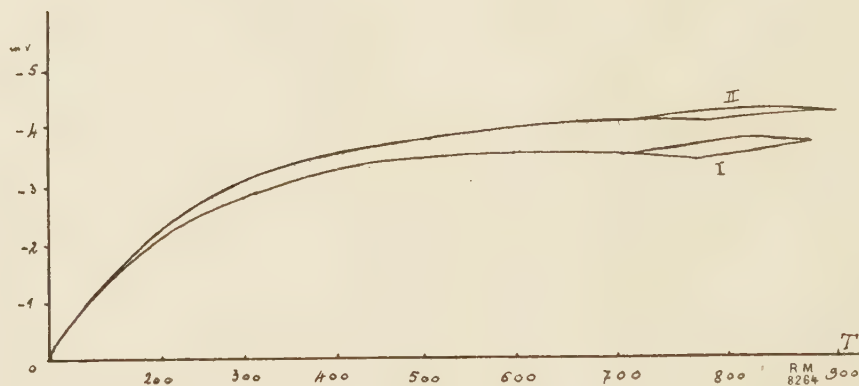


Fig. 16.



vette précédente. En-dessous de A_1 les deux courbes d'échauffement et de refroidissement sont superposées. Une quatrième courbe redonne la troisième.

Les courbes III et suivantes ne se superposent pas à la courbe I, parce qu'après III l'échantillon n'est revenu ou recuit que sur une partie de sa longueur : phénomène analogue à celui qui est examiné plus loin, Quatrième Partie, quatrième cas.

La courbe figure 14 concerne un acier demi dur recuit ($C=0,33$; $Si=0,14$). La forme générale est identique à celle de l'acier eutectoïde. Le

par suite de la présence de 5 % de nickel. Afin de rendre plus visible la partie intéressante de la courbe, un enregistrement partiel (fig. 15) a été effectué avec une résistance de 400ω en circuit au lieu de 1.500ω . L'échelle des millivolts se rapporte à la première courbe seulement.

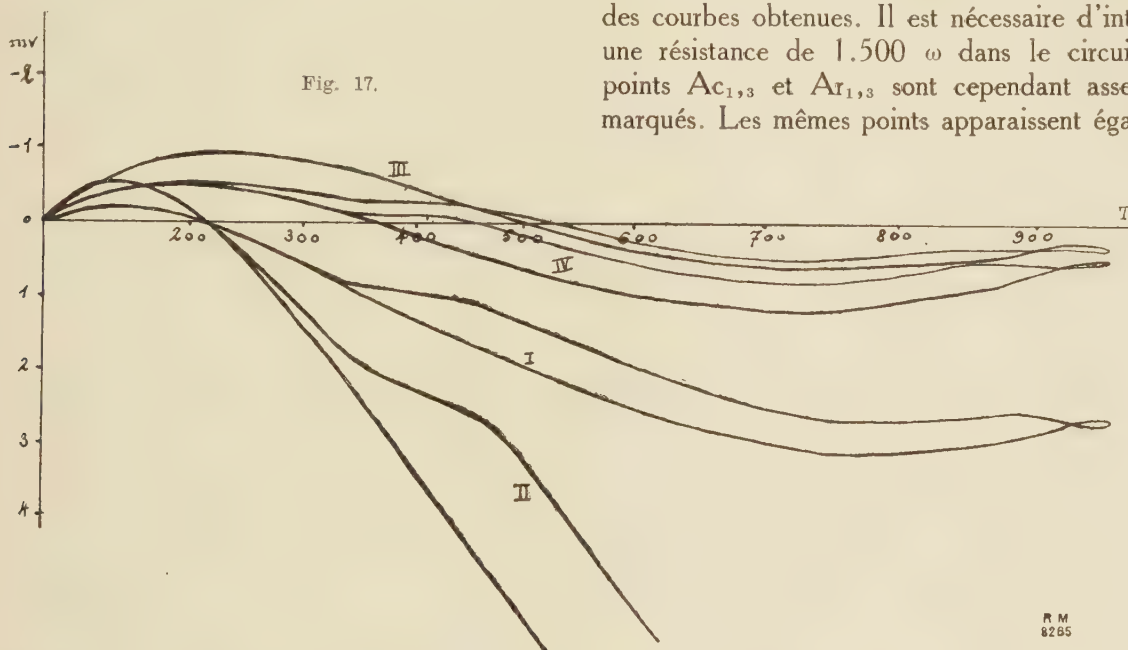
Figure 16 : Aciers à 2 % de silicium, dits manganosiliceux (I $C=0,426$; $Si=1,92$; $Mn=0,56$; $Ni=0,35$) et (II $C=0,33$; $Si=2,28$).

La forme générale de la courbe reste la même. Il a fallu introduire une résistance de 1.500ω dans

le circuit pour que le point lumineux reste sur la plaque. Les points A_1 et A_3 sont à peine marqués.

Figure 17 : acier rapide recuit. Courbe I ($C=0,66$; $Cr=5,63$; $Tu=18,15$).

Jusqu'à 350° les courbes d'échauffement et de refroidissement sont superposées. Les points de transformation à l'échauffement sont peu marqués. Il en existe cependant comme en témoigne la courbe XI (fig. 98), tracée avec une plus faible résistance dans le circuit, 1.000ω au lieu de 1.500ω , et la



courbe XII par différence (fig. 98). L'explication du dédoublement du point de transformation-refroidissement (450° et 350°) est donnée plus loin. Une deuxième expérience tracée dans les mêmes conditions, sans démonter l'éprouvette, redonne la première courbe.

La partie de la courbe entre la température ordinaire et 600° est représentée par la courbe II, avec une sensibilité plus grande ($R=500 \omega$), l'échelle des ordonnées de cette courbe n'est pas figurée.

La courbe III a été enregistrée avec le même échantillon trempé à 1.300° à l'huile. On voit que la trempe a pour effet d'augmenter en valeur absolue le pouvoir thermo-électrique aux basses tempé-

ratures. A cette différence près, la courbe d'échauffement a la même allure que la courbe de l'acier en IV : une seconde courbe tracée sans démonter l'échantillon, après la courbe III, est représentée en IV : les courbes tracées à la suite sans démonter l'échantillon se superposent à IV. On ne revient pas à la courbe I pour une raison analogue à celle qui a été exposée à propos de l'acier eutectoïde trempé.

2° COURBES DIRECTES PAR RAPPORT AU PLATINE. — La courbe (fig. 90) concernant l'acier eutectoïde recuit de la figure 13 montre la forme des courbes obtenues. Il est nécessaire d'intercaler une résistance de 1.500ω dans le circuit. Les points $Ac_{1,3}$ et $Ar_{1,3}$ sont cependant assez bien marqués. Les mêmes points apparaissent également

sur les courbes tracées avec des aciers à teneurs en carbone variables.

A ce mode d'enregistrement se rattachent la plupart des courbes de la Quatrième Partie.

3° COURBES DIRECTES PAR RAPPORT AU NICHROME. — Le fil de nichrome employé avait la composition suivante :

Carbone (Wiborgh)	0,175
Nickel	61,52
Chrome	11,91
Fer	23,81
Manganèse	1,76
Aluminium	0,15

La figure 18 montre l'ensemble des trois courbes d'échauffement et de refroidissement obtenues avec :

- un acier extra-doux de cémentation ($C=0,09$; $Si=0,08$; $Ni=0,09$) ;
- un acier demi-dur ($C=0,33$; $Si=0,19$) ;
- un acier dur ($C=0,82$; $Si=0,15$).

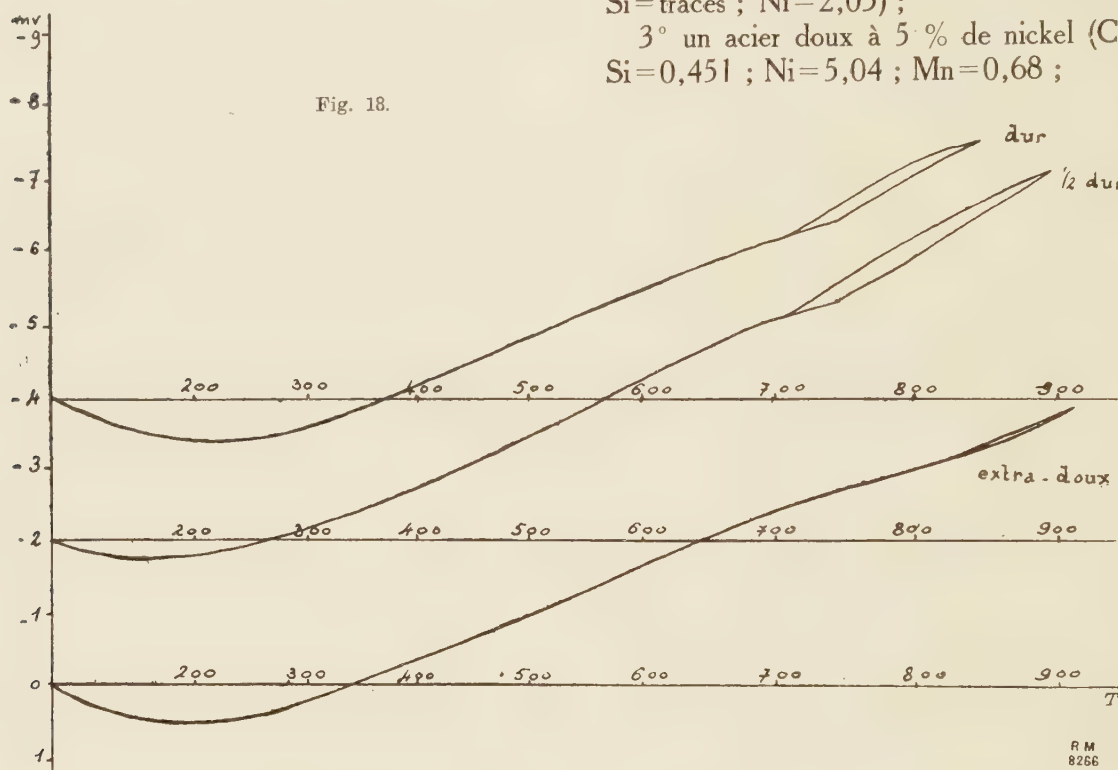


Fig. 18.

Les courbes d'échauffement et de refroidissement se superposent sur la plus grande partie de leur parcours. Afin d'éviter qu'elles ne s'enchevêtrent, les trois courbes ont été décalées par rapport à la courbe de l'acier extra-doux : de 2 m.v. pour l'acier demi-dur, de 4 m.v. pour l'acier dur.

Les points Ac_1 , Ar_1 sont bien marqués sur les courbes de l'acier dur et de l'acier demi-dur. Ils sont peu distincts sur la courbe de l'acier extra-doux.

Le point A_3 n'est marqué par aucune brisure de la courbe de l'acier demi-dur.

La teneur en carbone n'a qu'une action de second ordre sur la forme des courbes jusqu'à 700° . Ce

sont les impuretés (Mn et Si principalement) qui ont l'influence prépondérante sur la valeur des ordonnées.

Sur la figure 19, les courbes d'échauffement et de refroidissement relatives à :

- 1° l'acier extra-doux déjà représenté figure 18 ;
- 2° un acier doux à 2 % de nickel ($C=0,16$; $Si=traces$; $Ni=2,03$) ;
- 3° un acier doux à 5 % de nickel ($C=0,13$; $Si=0,451$; $Ni=5,04$; $Mn=0,68$;

4° un acier austénitique à 24 % de nickel ;

5° un acier à 2 % de silicium, dit mangano-siliceux ($C=0,33$; $Si=2,28$),

ont été superposées.

La courbe de l'acier à 25 % de nickel, acier ne présentant pas de point de transformation, paraît continue.

Les autres courbes ne présentent pas de points remarquables autres que les points A_1 assez bien marqués à l'échauffement, moins bien au refroidissement.

Toutes ces courbes, en effet, ont été tracées avec une résistance de 1.800 ω dans le circuit, afin que le point lumineux ne sorte pas de la plaque photo-

graphique, ce qui réduit beaucoup la valeur relative des accidents du tracé.

Un acier nickel-chrome trempant à l'air a donné les courbes de la figure 20.

quence, le métal, au début du tracé de la courbe II, n'est pas dans le même état qu'au début de la courbe I. Des courbes ultérieures tracées de même sans démonter l'appareil redonnent la courbe II, si

Fig. 19.

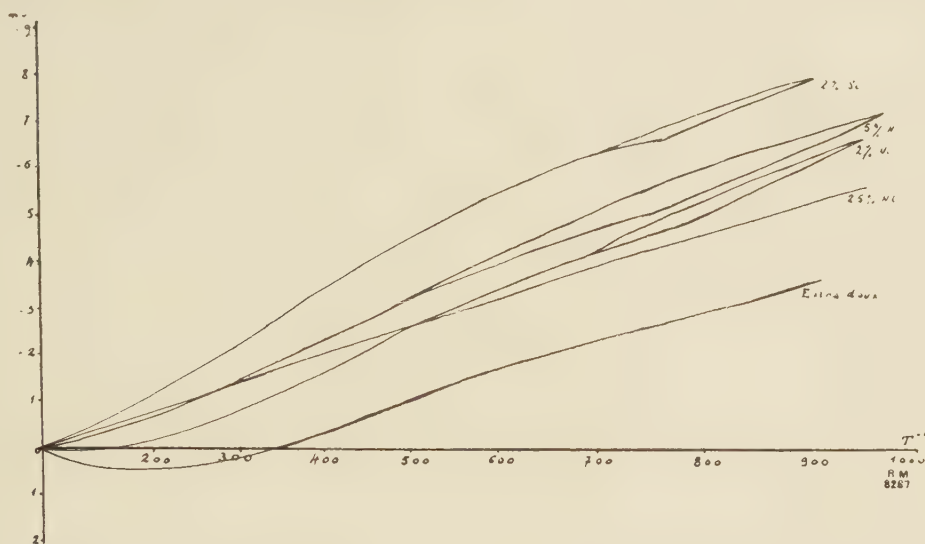
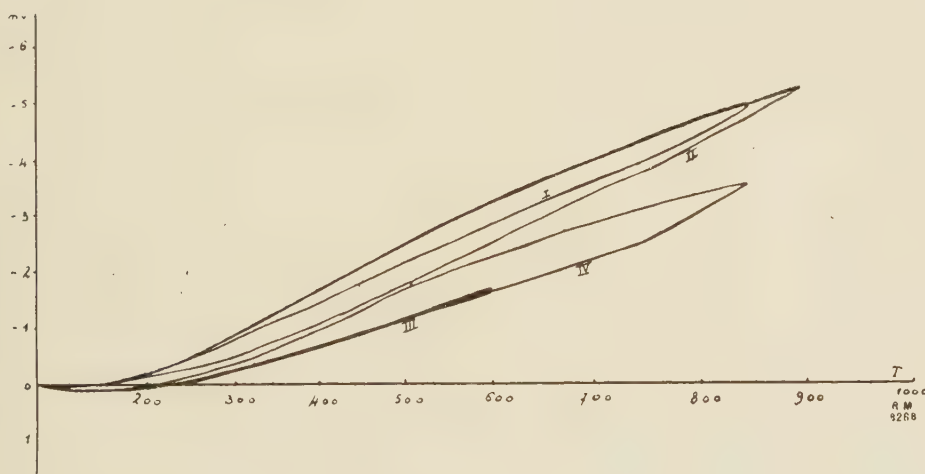


Fig. 20.



Courbe I, en partant du métal adouci au maximum. Le point de transformation Ac_1 à l'échauffement est bien marqué à 750° . La courbe de refroidissement est continue.

Courbe II tracée avec le même échantillon que la courbe I, sans avoir démonté l'échantillon. Les deux courbes ne sont pas identiques, parce que le premier cycle n'était pas réversible, et qu'en consé-

la température maxima du cycle est toujours la même.

Courbe III (à l'échauffement et au refroidissement) tracée en partant d'une éprouvette trempée, arrêtant le chauffage à 600° . Les courbes d'échauffement et de refroidissement sont superposées, bien que le chauffage à 600° opère un revenu, très accentué, du métal.

La courbe IV est tracée avec l'échantillon de la courbe III non démonté. La courbe d'échauffement est confondue avec la courbe III.

Les courbes superposées dans la figure 21 se rapportent à l'acier rapide ($C=0,66$; $Cr=5,63$; $Tu=18,15$), déjà étudié par rapport au fer : courbe V en partant de l'acier à l'état recuit. Une deuxième courbe, tracée sans démonter l'échantillon, se superpose à la première.

Courbes I à IV obtenues en partant du métal trempé à l'air à 1.150° et en arrêtant le chauffage à des températures croissantes, en revenant à la

de la méthode suivante. Elle consiste à placer l'une des soudures à une température constante (glace fondante, par exemple) et à porter la seconde soudure à une température assez peu éloignée de la première ou, successivement, à deux températures, l'une inférieure, l'autre supérieure à celle de la première soudure. On détermine ainsi le pouvoir thermo-électrique moyen d'une série d'alliages entre $-T_1^{\circ}$ et 0° ou entre 0° et $+T_2^{\circ}$.

Cette méthode a été suivie, en particulier, par M. Broniewsky, au cours de ses importants travaux sur la variation du pouvoir thermo-électrique

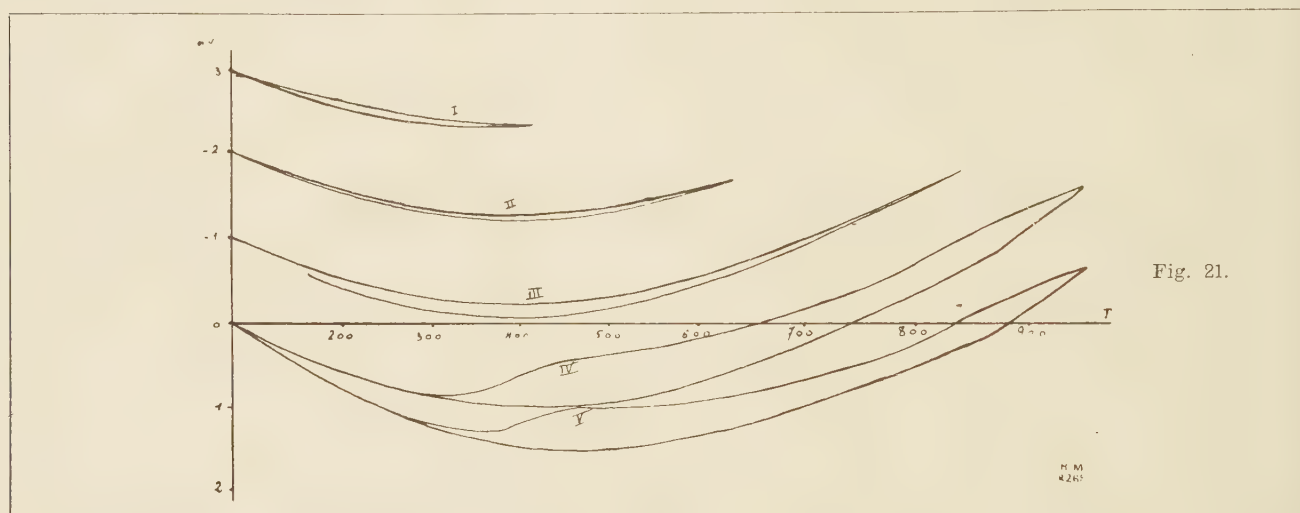


Fig. 21.

température ordinaire après chaque chauffage. Les courbes I, II et III ne présentent aucun point singulier.

Enfin, la courbe IV, dont la température maxima est sensiblement égale à celle de la courbe V, ne se superpose pas à celle-ci, puisque l'éprouvette n'est pas revenue dans toute son étendue. Une deuxième courbe, tracée dans les conditions de la courbe IV et sans démonter l'éprouvette, redonne la courbe IV.

§ 2. — MÉTHODE PAR DIFFÉRENCE.

La méthode par différence peut être conçue de deux façons :

A) La première façon d'opérer est assimilable à un cas particulier, soit de la méthode directe, soit

en fonction de la composition des alliages : alliages d'aluminium, etc., travaux au cours desquels il a cherché quelles relations pouvaient exister entre le diagramme thermique et la forme des isothermes de la force thermo-électromotrice et du pouvoir thermo-électrique.

MM. Dupuy et Portevin ont étudié de la même façon le pouvoir thermo-électrique moyen de plusieurs séries d'acier spéciaux : au nickel, au chrome, au tungstène, au silicium, à l'aluminium, au manganèse, entre -78° et 0° et entre 0° et 100° . Les éprouvettes avaient 35 ou 45 cm. de long.

M. Campbell a opéré de même pour l'étude de l'influence de la température de revenu après trempé sur la forme thermo-électromotrice des aciers entre 0° et 100° .

La méthode que j'ai suivie pour l'identification de certains aciers industriels se rattache à cette catégorie de déterminations (voir chapitre III).

B) Le second mode opératoire consiste à faire varier à la fois la température des deux soudures, en maintenant entre elles, à chaque instant, un faible écart de température. On place alors les deux soudures dans un même four. La méthode peut être envisagée à deux points de vue :

a) On peut se borner à déterminer la position des points de transformation des alliages. Alors, on ne mesure pas la différence de force thermo-électromotrice entre les deux extrémités de l'éprouvette, on se contente d'enregistrer le courant produit dans le circuit thermo-électrique par suite de la différence des températures des soudures ; on utilise dans ce but, un galvanomètre enregistreur donnant une courbe : température-déviations du galvanomètre.

Pour obtenir une différence de température entre les deux soudures, on peut opérer de deux façons :

Première méthode. — Ou bien utiliser une éprouvette assez longue pour que, les deux soudures se trouvant à une distance suffisante l'une de l'autre, une petite différence de température existe fatalement entre les deux régions du four où elles sont placées.

Cette méthode a été suivie par M. Boudouard (1) pour la détermination des points de transformation des aciers au nickel.

Le barreau étudié avait 10 cm. de long et 10 mm. de diamètre. Il était percé, vers le milieu de sa longueur, d'un trou de 5 mm. de diamètre, pour loger la soudure d'un couple Pt-Pt Rh. A chaque extrémité du barreau, un trait de scie permettait de coincer l'extrémité d'un fil de platine avec un petit morceau de fil de fer. Le courant du circuit thermo-électrique et le courant du couple étaient dirigés sur les deux galvanomètres de l'enregistreur Saladin-Le Chatelier.

On retrouve sur les courbes ainsi déterminées, les caractéristiques connues de la position des points de transformation des aciers au nickel en fonction de la teneur en carbone et de la teneur en nickel.

M. H. Le Chatelier avait déjà employé le même dispositif pour l'étude de la transformation de l'iodure d'argent.

M. H. Le Chatelier (1) a exposé les raisons pour lesquelles un courant était enregistré au passage du point de transformation ; ces raisons étaient principalement :

1° Le dégagement de chaleur dû à la transformation commençant vraisemblablement à une extrémité et finissant à l'autre.

2° Le contact de deux variétés allotropiques lorsque la transformation en cours affecte seulement une partie du barreau, créant une soudure intermédiaire et le retard de la transformation pouvant créer des écarts de température très notables dans l'éprouvette.

3° La variation de résistivité avant et après la transformation, influence peu notable pour les métaux mais importante pour les corps mauvais conducteurs.

4° Enfin, sans doute, également, des dégagements d'électricité dus à la transformation de l'énergie calorifique du phénomène en énergie électrique.

M. H. Le Chatelier attirait en même temps l'attention sur les imperfections de la méthode, dues principalement à l'incertitude régnant sur la température enregistrée.

Deuxième méthode. — J'ai maintenu l'écart de température nécessaire, en suivant une autre méthode inspirée de celle que MM. Perrier et Wolfers (1) ont indiquée pour l'enregistrement des courbes thermiques différentielles sans métal de comparaison autre que le métal étudié lui-même.

Cette méthode consiste à placer l'éprouvette dans une région bien isotherme du four, mais à donner à cette éprouvette une forme telle qu'une partie ait une masse plus faible que l'autre partie et joue le rôle de soudure chaude à l'échauffement et de soudure froide au refroidissement. Un fil de platine ou de cuivre est soudé à chacune des deux parties. MM. Perrier et Wolfers utilisaient même deux échantillons de masses différentes placés côte à côte dans le four.

(1) Revue de Métallurgie, t. I, page 134 (1904).

(1) Revue de Métallurgie, t. XVIII, page 111 (1921).

(1) Revue de Métallurgie, t. I, page 80 (1904).

Le dispositif que j'ai utilisé est représenté figure 22. A est l'éprouvette tronconique fixée à un support B, fixé lui-même à un bouchon fermant le four. D et D' sont les deux fils du circuit thermo-électrique aboutissant aux bornes du galvanomètre G_2 de l'appareil Saladin-Le Chatelier. L'autre galvanomètre G_1 du même appareil est branché sur un couple Pt-Pt Rh. donnant la température du milieu de l'éprouvette. Le four électrique F est traversé par un courant d'hydrogène HH' pour éviter l'oxydation des éprouvettes. On a reconnu qu'il était nécessaire de placer l'axe de l'éprouvette perpendiculairement à l'axe du four, sans quoi l'écart de température était trop grand entre les deux soudures et les points de transformation étaient dédoublés.

Ce dispositif permet d'utiliser des échantillons de faibles dimensions. Son montage est plus simple que celui de la méthode purement thermique de Robert Austen comprenant un échantillon témoin en platine ou nickel.

La figure 23 montre l'allure de quelques courbes obtenues par cette méthode, qui permet de repérer certains points de transformation des métaux et alliages.

Pour toutes les courbes représentées dans cette figure, on a utilisé des fils de platine aboutissant à l'éprouvette.

Courbe I. — Fer électrolytique recuit. On distingue le point A_2 nettement visible à l'échauffement et au refroidissement, sensiblement à la même température, et Ar_3 décalé par rapport à Ac_3 , par suite d'hystérésis thermique.

Courbe II. — Acier eutectoïde ($C=0,82$; $Si=0,15$). Le point $A_{1,3}$ est très accusé.

Courbe III. — Acier à 2 % de nickel ($C=0,16$; $Si=traces$; $Ni=2,03$).

Courbe IV. — Acier à 5 % de nickel ($C=0,13$; $Mn=0,68$; $Si=0,451$; $Ni=5,04$).

Courbe V. — Acier au nickel-chrôme auto-trempant ($C=0,33$; $Ni=3,34$; $Cr=1,78$). Le seul point de transformation visible au refroidissement est le point de transformation austénite-martensite à 250° .

Courbe VI. — Acier à 2 % de silicium ($C=0,33$; $Si=2,28$).

Voir également, en Quatrième Partie, la courbe donnée par un acier rapide au chrome-tungstène.

Toutes les particularités des courbes s'expliquent en se rapportant aux courbes φ représentant le pouvoir thermo-électrique, en fonction de la température.

Premier exemple : Courbe I, figure 23, relative au fer.

Pour expliquer les particularités de cette courbe, on est conduit à admettre les hypothèses suivantes :

a) La masse de l'extrémité la plus petite (A) de l'éprouvette (fig. 25, en bas) est assez faible pour que les transformations qui s'y produisent, même avec évolution de chaleur (qui devraient tendre à retarder la transformation) soient instantanées.

b) La différence de température entre le couple et l'extrémité la plus forte B de l'éprouvette, par suite du voisinage de cette forte masse, est assez faible pour que ces deux températures soient confondues.

Dans ces conditions (se reporter à la courbe φ tracée figure 29) :

1° De la température ordinaire, à 300° , un écart de température s'établit progressivement entre les deux extrémités de l'éprouvette avec augmentation de la force thermo-électromotrice développée dans le circuit.

2° De 400° à A_2 , la f. é. m. augmente de par la forme de la courbe figurant le pouvoir thermo-électrique.

3° Point Ac_2 , l'extrémité la plus chaude franchit ce point sans arrêt, mais, comme il y a dégagement de chaleur, le couple reste quelques instants à température constante ainsi que l'extrémité froide d'où augmentation de l'écart de température entre les deux extrémités et augmentation corrélative de la f. é. m.

4° L'extrémité la plus froide ayant franchi A_2 , l'écart de température entre les deux extrémités tend à diminuer, la f. é. m. diminue car la courbe φ est très peu ascendante.

5° Point Ac_3 . L'extrémité chaude atteint ou franchit ce point sans ralentissement appréciable. A partir de ce moment, une diminution sensible de la

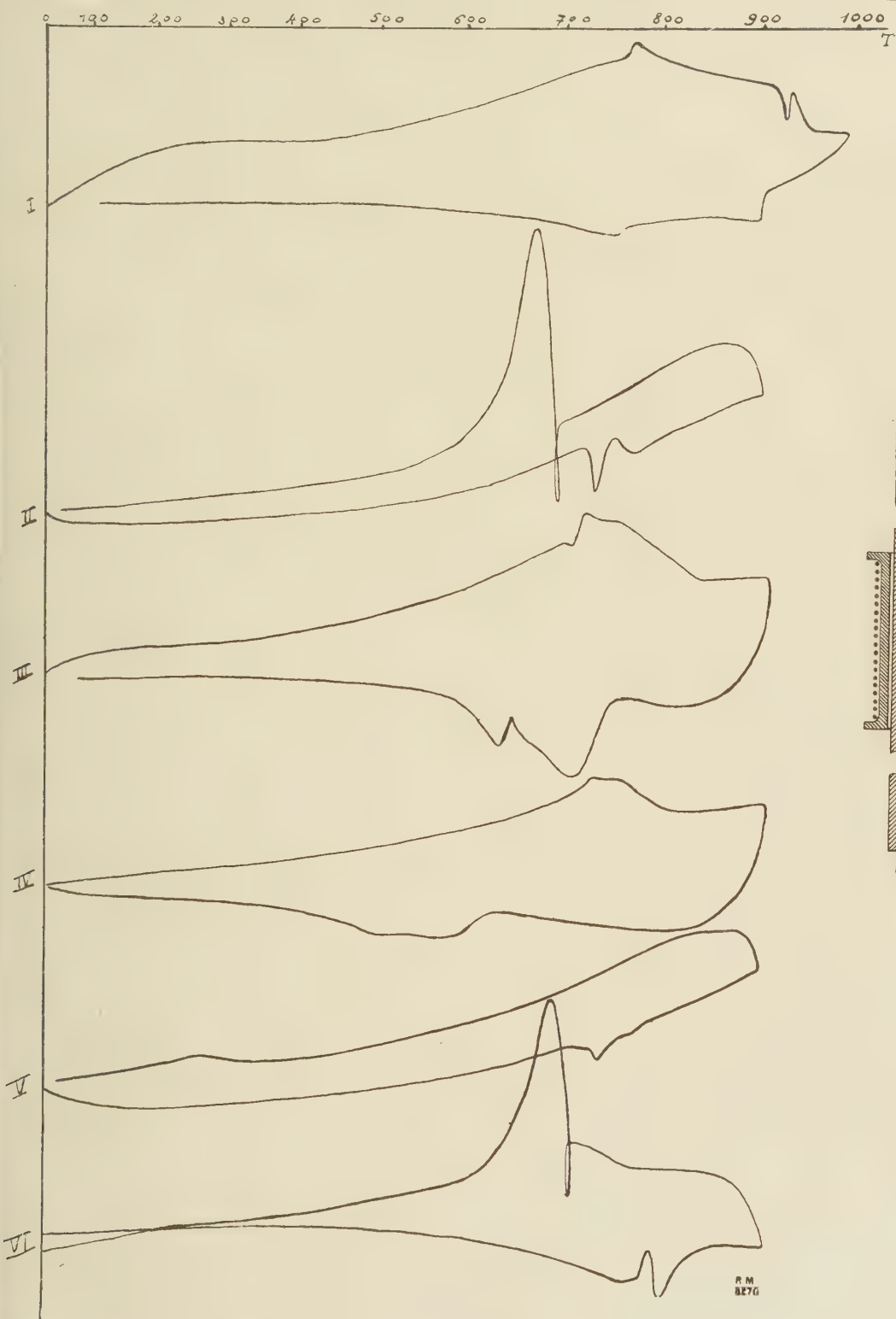


Fig. 23.

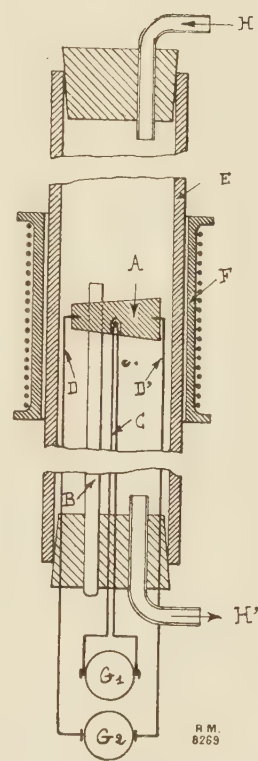
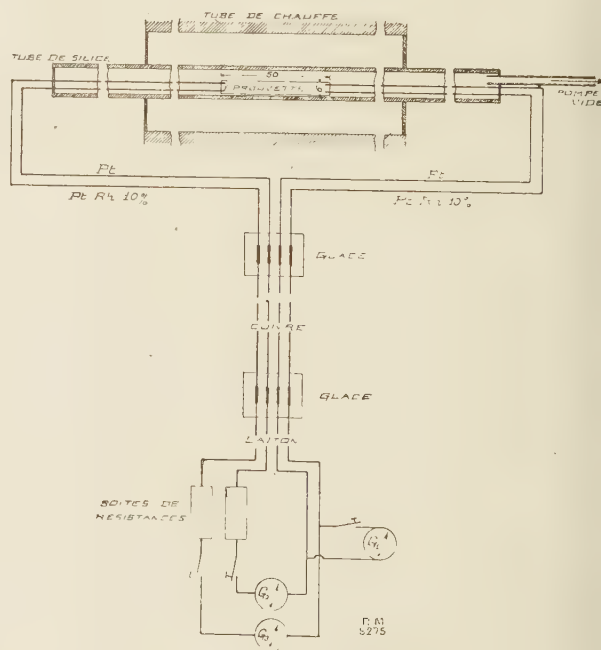
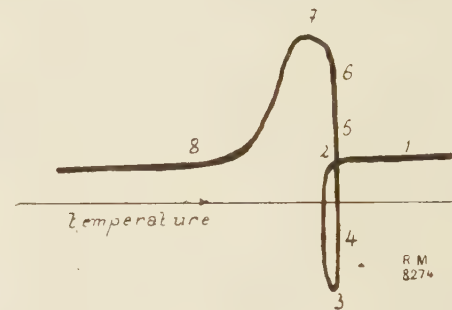
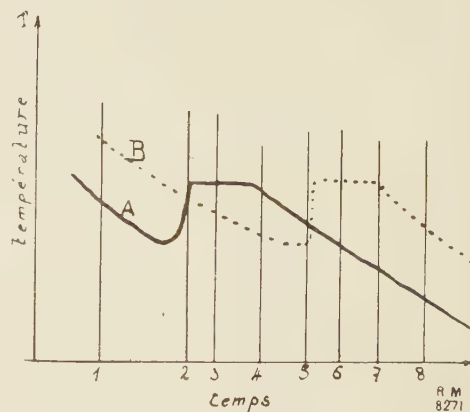
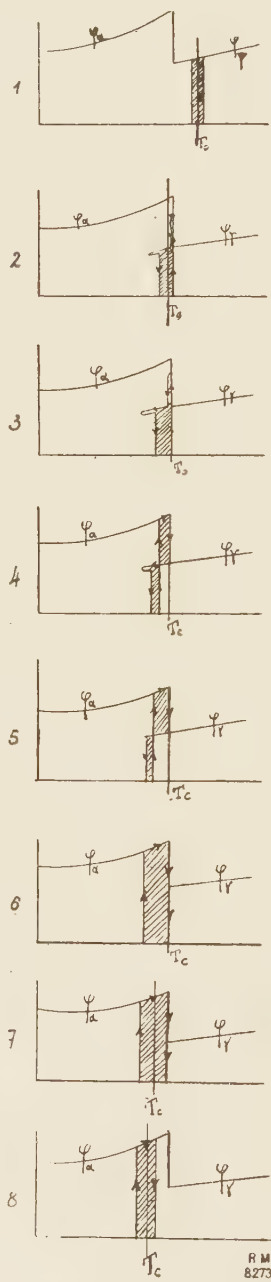
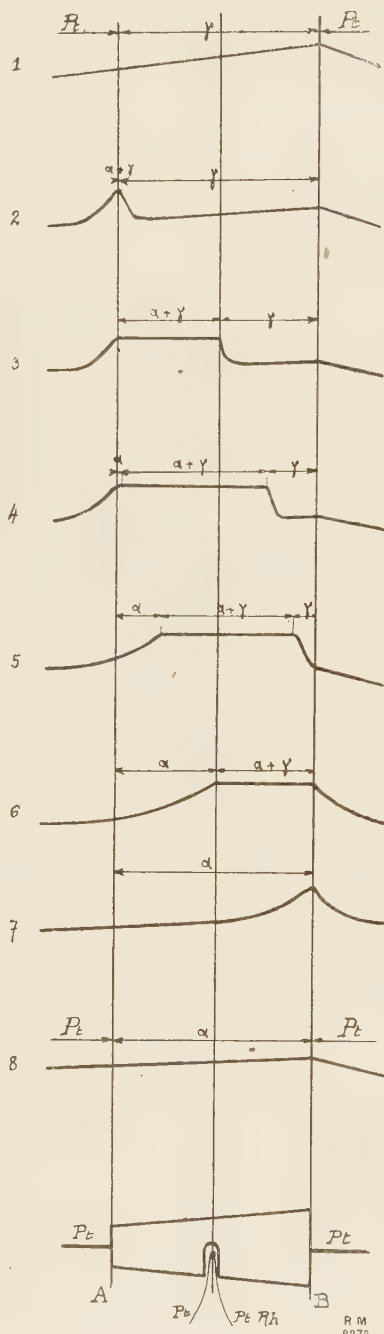


Fig. 22.

R.M.
8276



$f. \epsilon m.$ se produit car l'ordonnée φ en A est plus petite qu'en B.

Puis l'extrémité B atteint Ac_3 . A partir de ce moment, sa température reste constante, ainsi que celle du couple, et comme A continue à s'échauffer, la $f. \epsilon m.$ augmente rapidement : d'où la petite branche ascendante verticalement de la courbe enregistrée.

6° L'extrémité B ayant achevé sa transformation et se trouvant entièrement à l'état γ , un écart assez fort existe à ce moment entre B et A. Cet écart se réduit rapidement en faisant décrire au point figuratif une courbe descendante qui conduit la $f. \epsilon m.$ à une valeur plus faible qu'avant Ac_3 puisque la branche φ_γ est nettement au-dessous de φ_α .

7° Au refroidissement, l'extrémité A devient la plus froide : d'où inversion du sens de la $f. \epsilon m.$

8° Point Ar_3 . A franchit ce point à peu près sans arrêt ; ce qui produit une augmentation rapide de la $f. \epsilon m.$, d'une part en raison de l'augmentation de l'ordonnée φ de l'extrémité A, d'autre part à cause de l'arrêt du refroidissement de l'extrémité B.

9° Au-dessous de Ar_3 , l'écart de température entre A et B tend à diminuer, puis l'extrémité A atteint A_2 .

10° Point Ar_2 . Le crochet que présente la courbe est dû à l'arrêt momentané du refroidissement de l'extrémité B.

11° Au-dessous de Ar_2 , l'écart de température entre A et B va en se réduisant progressivement jusqu'au refroidissement complet.

Deuxième exemple : Forme de la courbe différentielle d'un acier au voisinage de la température de dépôt de perlite, au refroidissement.

Au moment où l'austénite se transforme en perlite, on constate, en général, un phénomène de recalescence. Pour une section droite de l'échantillon tronconique, la courbe température-temps peut être représentée par une courbe telle que la courbe en traits pleins de la figure 24. Cette transformation se traduit par une variation brusque du pouvoir thermo-électrique, indiquée par les courbes φ (figures 34 et 35 par exemple). Pour simplifier, nous dirons qu'au-dessus de la température du dépôt de perlite, l'acier est à l'état γ et au-dessous, à l'état α .

Il n'est plus possible, dans le cas actuel, d'admettre que l'extrémité la plus petite ne subit aucun arrêt de température en traversant le point de transformation, en raison du fort dégagement de chaleur accompagnant le dépôt de la perlite.

Les diagrammes figures 25, 26 et 27, représentent schématiquement la répartition de la température le long de l'échantillon, la variation corrélative de l'aire mesurant le pouvoir thermo-électrique et l'allure de la courbe enregistrée. Des portions de courbes de ce genre, sont nettement visibles sur les courbes II et VI de la figure 23.

De même que les courbes de Roberts Austen, ces courbes sont généralement d'interprétation assez délicate. On en pourrait citer des exemples dans des cas cependant assez simples tels que celui de l'acier eutectoïde : la transformation A_{3-1} à l'échauffement, s'étale sur 50° et la forme de la courbe pourrait faire croire à la présence de plusieurs points de transformation rapprochés.

Des variations d'interprétation pourraient également être envisagées pour les courbes des aciers à 2 % et à 5 % de nickel. La discrimination est difficile entre une transformation progressive et l'égalisation de température de l'échantillon, une fois la transformation, avec évolution de chaleur, terminée.

En outre, l'amplitude des accidents enregistrés sur les courbes est fonction de l'évolution de chaleur due à la transformation, évolution se traduisant par des écarts plus ou moins grands de température entre les divers points de l'échantillon, suivant la vitesse de refroidissement. Celle-ci influe donc sur la forme des courbes.

Enfin, puisque la méthode exige que l'enregistrement soit effectué avec une vitesse d'échauffement ou de refroidissement assez grande pour que les deux extrémités de l'échantillon soient à des températures différentes, elle ne permet pas de se rendre compte de ce qui se passe lors de variations lentes de température nécessaires pour obtenir à chaque instant l'équilibre physico-chimique des corps doués d'hystérésis thermique, tels que certains aciers spéciaux.

Les méthodes dilatométriques et la méthode consistant à mesurer directement le pouvoir thermo-électrique, décrite plus loin, sont à l'abri de ces repro-

ches, car les vitesses d'échauffement et de refroidissement peuvent être assez lentes pour permettre de se rapprocher à chaque instant, autant qu'on le veut, de l'équilibre de température entre le four et l'éprouvette.

b) On se propose de mesurer le pouvoir thermo-électrique moyen entre deux températures aussi rapprochées que possible et, à la limite, le pouvoir thermo-électrique vrai $\frac{dE}{dt}$.

Ici encore, on peut mesurer la force thermo-électromotrice, soit au moyen d'un potentiomètre, soit directement avec un millivoltmètre étalonné.

1° La première méthode a été suivie par MM. Burgess et Scott (1).

Les auteurs utilisaient une éprouvette constituée par un fil de 0,5 mm. de diamètre et de 5 à 7 cm. de long, soudé électriquement entre les points de jonction de deux couples Le Chatelier. L'éprouvette était contenue dans un tube où régnait le vide. Les deux couples opposés à un potentiomètre permettaient de connaître à chaque instant la température de chaque extrémité de l'éprouvette. En outre, les deux fils de platine des deux couples constituaient avec l'éprouvette, un circuit dans lequel on mesurait la force thermo-électromotrice différentielle due à la différence de température des deux extrémités.

MM. Burgess et Scott ont ainsi tracé la courbe du pouvoir thermo-électrique $\frac{dE}{dt}$ du fer électrolytique fondu dans le vide, ainsi que la courbe de l'effet Peltier : $T \frac{dE}{dt}$ qui mettent en évidence les points A_2 et A_3 ainsi qu'un minimum du pouvoir thermo-électrique par rapport au platine vers 475° .

Il ne semble pas que d'autres déterminations aient été faites par cette méthode lente.

Après avoir essayé d'utiliser ce dispositif pour l'étude des alliages, j'y ai renoncé en raison de la lenteur des manipulations, avec le matériel dont je disposais.

2° La seconde méthode est moins indiquée, à

priori, puisqu'elle laisse un courant s'établir dans le circuit, et, par suite, les phénomènes de Peltier et de Thomson s'accomplir avec transport de chaleur. Elle consiste à placer simplement dans le circuit, un millivoltmètre étalonné. Les forces électromotrices à mesurer étant très faibles, le courant est lui-même très faible et le transport de chaleur négligeable.

J'ai adopté le dispositif suivant (fig. 28) :

L'éprouvette de 50 mm. de longueur et 6 mm. environ de diamètre est placée dans un tube de silice horizontal placé lui-même dans l'axe d'un four électrique à résistance en fil de platine. Dans le tube de silice, on peut, soit faire le vide, soit faire passer un gaz quelconque. Les extrémités du tube, scellées à la cire laissent passer les quatre fils des circuits thermo-électriques : deux fils de platine, deux fils de platine rhodié. L'éprouvette est placée dans le four de telle sorte que ses deux extrémités soient à des températures différant de quelques degrés.

A chaque extrémité de l'éprouvette, on pratique un trait de scie, dans lequel on sertit l'une des extrémités d'un fil de platine et d'un fil de platine rhodié, l'un et l'autre de 5/10 mm. de diamètre. Les autres extrémités des fils sont reliées à des fils de cuivre, les jonctions étant plongées dans des enveloppes maintenues dans la glace fondante. Les fils de cuivre sont de grande longueur pour permettre de placer les appareils de mesure à assez grande distance du four et en un emplacement du laboratoire peu sujet aux trépidations. Les fils de cuivre sont réunis près du poste de mesure, à des fils de laiton et la jonction est également effectuée dans la glace fondante. Enfin, ces fils de laiton aboutissent aux boîtes de résistance et aux galvanomètres G_1 G_2 G_3 . On a choisi des fils de cuivre dans la plus grande longueur des circuits, de façon à réduire au minimum la résistance de ces circuits. On opère la jonction des circuits avec le poste de mesure par des fils de laiton pour diminuer les effets thermo-électriques aux bornes (en laiton) des appareils, vu l'impossibilité de maintenir un poste aussi volumineux à température constante.

Le galvanomètre G_1 , Siemens et Halske à aiguille suspendue, de résistance $R = 366$ ohms, est

(1) Journal Iron and Steel Inst., t. XCIV, 1916, II, page 258.

utilisé pour la mesure de la température à l'extrémité la plus chaude de l'éprouvette. Il a été étalonné au moyen des points fixes suivants :

Eau bouillante.....	100°
Naphtaline en ébullition.....	218°
Soufre en ébullition.....	445°
Point de solidification de l'antimoine...	631°
— — de l'argent.....	962°
— — de l'or.....	1062°

Le galvanomètre G_2 , Chauvin et Arnoux à aiguille suspendue, est un galvanomètre de lunette Féry ; sa résistance $R=3 \text{ } \omega \text{ } 85$. On lit la déviation de l'aiguille sur l'oculaire micrométrique d'un microscope mis au point sur l'aiguille et grossissant environ huit fois. La graduation de l'oculaire est en 100 parties : 1 division correspondant à $1,7 \times 10^{-7}$ volts aux bornes.

Le galvanomètre G_3 Chauvin et Arnoux est analogue à G_2 ; $R=9 \text{ } \omega \text{ } 10$; sensibilité, 1 division $=1,0 \times 10^{-7}$ volts aux bornes. Même mode de lecture des déviations que pour G_2 .

Ces deux galvanomètres ont été étalonnés en utilisant un élément Weston.

Le galvanomètre G_2 permet de mesurer la force thermo-électromotrice créée dans le circuit platine-échantillon-platine. Le galvanomètre G_3 permet de mesurer la force thermo-électromotrice créée dans le circuit platine rhodié-échantillon-platine rhodié.

Pour réduire au minimum les chances d'erreurs dues à l'hétérogénéité des fils, les deux fils de platine proviennent d'un fil unique coupé en deux longueurs égales, les deux extrémités scellées à l'éprouvette sont les deux points voisins avant séparation. De même, pour les fils de platine rhodié. On a vérifié qu'après avoir supprimé l'éprouvette et constitué un circuit : galvanomètre, platine, platine rhodié, platine rhodié, platine, galvanomètre et chauffé côte à côte les soudures platine-platine rhodié de ce circuit, aucun courant n'est décelé par le galvanomètre.

Les boîtes de résistance sont des boîtes Carpentier de 1 à 1.110 ohms.

La résistance totale des circuits (platine, fils de cuivre, fils de laiton) galvanomètre excepté, a été mesurée à 460° et à 700°, au point de Wheats-

tone, les fils étant chauffés dans les conditions d'une expérience. On a trouvé :

	460°	700°
Circuit : fils de platine	2 . 42	2 . 54
Circuit : fils de platine rhodié	3 . 72	3 . 82

Pour les températures différentes, on a admis que la variation était linéaire.

Marche d'une opération. — On chauffe le four lentement en faisant en sorte qu'une différence de température de 10° à 15° existe entre les extrémités de l'éprouvette, ce que l'on obtient en faisant varier à volonté la position du tube de silice par rapport au tube de chauffe du four. Le galvanomètre G_1 étant hors circuit, on lit les déviations de G_2 et G_3 en agissant au besoin sur les boîtes de résistance pour que les déviations des aiguilles restent dans le champ du microscope. Les lectures sont faites simultanément, par deux opérateurs. Aussitôt après la lecture, les circuits G_2 et G_3 sont ouverts, et G_1 branché, donne la température de l'extrémité la plus chaude. Les zéros des galvanomètres G_2 et G_3 sont vérifiés pendant ce temps et après chaque lecture. Une mesure est faite environ toutes les cinq minutes.

CALCUL DES RÉSULTATS DES MESURES.

1° *Force thermo-électromotrice dans les circuits G_2 et G_3 :* Soit :

- δ_2 la déviation du galvanomètre G_2 .
- δ_3 la déviation du galvanomètre G_3 .
- R_2 la résistance du circuit de G_2 , y compris G_2 , la boîte de résistance étant en court circuit.
- R_3 la résistance du circuit de G_3 , y compris G_3 , la boîte de résistance étant en court circuit.
- r_2 et r_3 les résistances introduites au moyen des boîtes dans les circuits.
- r'_2 et r'_3 les résistances des deux galvanomètres.
- $v_2=k_2 \delta_2$ est la force électromotrice aux bornes de G_2 , k_2 étant la constante de ce galvanomètre.

de même :

$$v_3=k_3 \delta_3$$

$$\Delta e_2=v_2 \frac{R_2+r_2}{r'_2}=k_2 \delta_2 \frac{R_2+r_2}{r'_2}$$

$$\Delta e_3=v_3 \frac{R_3+r_3}{r'_3}=k_3 \delta_3 \frac{R_3+r_3}{r'_3}$$

2° *Différence de température aux extrémités de l'éprouvette :*

Expérience C. — Fer électrolytique

N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$		N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	
		par rap- port au Pt.	par rap- port au Pt. à 100/0 Rh			par rap- port au Pt.	par rap- port au Pt. à 100/0 Rh
1	193	13,43	4,84	47	1053	15,72	3,94
2	240	12,62	3,72	48	1072	16,13	4,24
3	270	11,72	2,62	49	1048	15,63	3,85
4	280	11,52	2,34	50	1024	15,21	3,57
5	289	11,40	2,17	51	1010	15,06	3,37
6	301	11,02	1,75	52	987	14,63	3,04
7	322	10,42	0,98	53	960	14,07	2,56
8	350	10,73	0,32	54	944	13,73	2,26
9	375	9,48	0,31	55	931	13,63	2,15
10	399	9,30	0,69	56	921	13,38	1,98
11	410	9,05	0,94	57	906	10,75	7,88
12	430	8,98	1,11	58	878	10,15	7,84
13	450	8,56	1,21	59	859	10,13	7,83
14	429	8,53	1,36	60	845	18,02	7,74
15	460	8,49	1,41	61	832	18,71	7,59
16	488	8,52	1,49	62	807	18,28	7,17
17	504	8,44	1,55	63	792	18,13	7,03
18	535	8,50	1,38	64	776	17,67	6,66
19	569	9,37	0,83	65	757	17,12	6,17
20	584	9,94	0,26	66	746	16,52	5,62
21	601	10,67	0,36	67	733	16,20	5,36
22	612	11,08	0,80	68	712	15,28	4,48
23	633	12,11	1,47	69	703	14,33	3,57
24	658	12,94	2,26	70	652	12,07	2,21
25	675	13,25	3,09	71	621	11,65	1,25
26	693	14,38	3,57	72	597	11	0,70
27	733	15,80	4,88	73	577	10,49	0,30
28	757	16,23	5,93	74	562	10,03	0,665
29	782	17,50	6,53	75	546	9,86	0,23
30	805	17,87	6,80	76	534	9,67	0,12
31	815	17,94	6,83	77	517	9,36	0,63
32	842	18,25	7,05	78	501	9,21	0,795
33	870	18,72	7,44	79	475	8,98	0,92
34	889	18,88	7,60	80	447	8,90	0,91
35	905	19,48	8,05	81	414	8,98	0,70
36	922	17,38	2,97	82	382	9,46	0,25
37	940	13,60	2,18	83	335	10,39	0,88
38	953	13,97	2,45	84	310	11,11	1,645
39	967	14,14	2,65	85	285	11,73	2,36
40	979	14,55	2,98	86	269	12,31	2,91
41	995	15,05	3,49	87	251	12,86	3,58
42	1000	14,63	2,95	88	239	14,23	4,97
43	1017	14,87	3,17	89	228	13,68	4,46
44	1026	14,88	3,17	90	218	14,03	4,83
45	1034	14,94	3,27	91	206	13,58	4,89
46	1047	15,78	3,94				

Expérience O. — Eprouvette 645 P

C = 0,24 Mn = 0,03 Si = 0,038 S = 0,015 P = traces

N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$		N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	
		par rap- port au Pt.	par rap- port au Pt. à 100/0 Rh			par rap- port au Pt.	par rap- port au Pt. à 100/0 Rh
1	60	18,76	11,09	53	927	13,53	1,76
2	90	18,48	10,60	54	911	13,08	1,41
3	127	16,97	8,84	55	885	12,46	0,92
4	185	15,62	7,09	56	854	11,74	0,36
5	219	14,47	5,71	57	835	11,39	0,10
6	253	13,70	4,77	58	813	11,17	0
7	295	12,68	2,80	59	800	11,11	0,02
8	330	11,28	1,76	60	782	11,39	0,38
9	358	10,60	1,00	61	771	11,12	0,13
10	382	10,16	0,50	62	757	12,30	2,29
11	440	9,26	0,53	63	738	13,71	2,84
12	497	9,10	0,74	64	730	13,58	2,81
13	499	9,13	0,78	65	725	13,58	2,85
14	515	8,98	0,99	66	715	14,05	3,20
15	552	9,74	0,32	67	707	14,29	3,67
16	590	10,41	0,26	68	692	15,79	3,24
17	615	11,03	0,78	69	681	13,48	3,00
18	633	11,47	1,22	70	673	13,12	2,67
19	645	11,93	1,63	71	666	12,85	2,44
20	662	12,54	2,16	72	657	12,49	2,14
21	675	13,07	2,59	73	644	12,05	1,76
22	688	13,48	2,64	74	634	11,71	1,46
23	699	13,90	3,35	75	618	11,29	1,07
24	760	14,33	3,69	76	606	10,99	0,80
25	720	14,85	4,14	77	587	10,60	0,52
26	729	15,17	4,42	78	566	10,13	0,06
27	738	15,58	4,80	79	546	9,88	0,18
28	748	16,11	4,38	80	525	9,61	0,37
29	759	14,27	3,38	81	500	9,39	0,55
30	771	13,72	2,76	82	465	9,28	0,58
31	782	13,57	2,58	83	435	9,35	0,44
32	796	13,28	2,20	84	418	9,45	0,29
33	868	13,84	1,69	85	396	9,67	0,03
34	820	12,20	0,99	86	364	10,00	0,42
35	835	11,72	0,45	87	354	10,37	0,77
36	852	11,76	0,40	88	324	11,13	1,64
37	870	12,13	0,65	89	297	11,52	2,21
38	891	12,55	0,99	90	291	12,61	3,56
39	908	12,92	1,27	91	245	13,03	4,15
40	933	13,45	1,66	92	208	14,18	5,50
41	954	13,93	2,03	93	175	15,07	6,62
42	974	14,50	2,49	94	151	15,49	7,13
43	1002	15,13	2,98	95	161	15,99	7,72
44	1033	15,95	3,64	96	150	15,89	7,67
45	1052	16,35	3,92	97	140	15,34	8,20
46	1070	16,96	4,43	98	130	16,51	8,39
47	1052	16,42	4,02	99	124	16,54	8,58
48	1041	16,10	3,84	100	116	16,87	8,85
49	1016	15,57	3,35	101	111	16,61	8,63
50	993	14,94	2,86	102	104	17,10	9,16
51	976	14,76	2,73	103	100		
52	952	13,93	2,06				

Le galvanomètre G_1 ayant été étalonné comme il a été dit, on a cherché la formule

$$e = f(t)$$

donnant la force thermo-électromotrice du couple en fonction de la température et représentant la courbe d'étalonnage du couple.

D'où la tangente à la courbe :

$$\frac{de}{dt} = f'(t)$$

D'où :

$$dt = \frac{de}{f'(t)}$$

ou, pour un écart fixé de température,

$$\Delta t = \frac{\Delta e}{f'(t)}$$

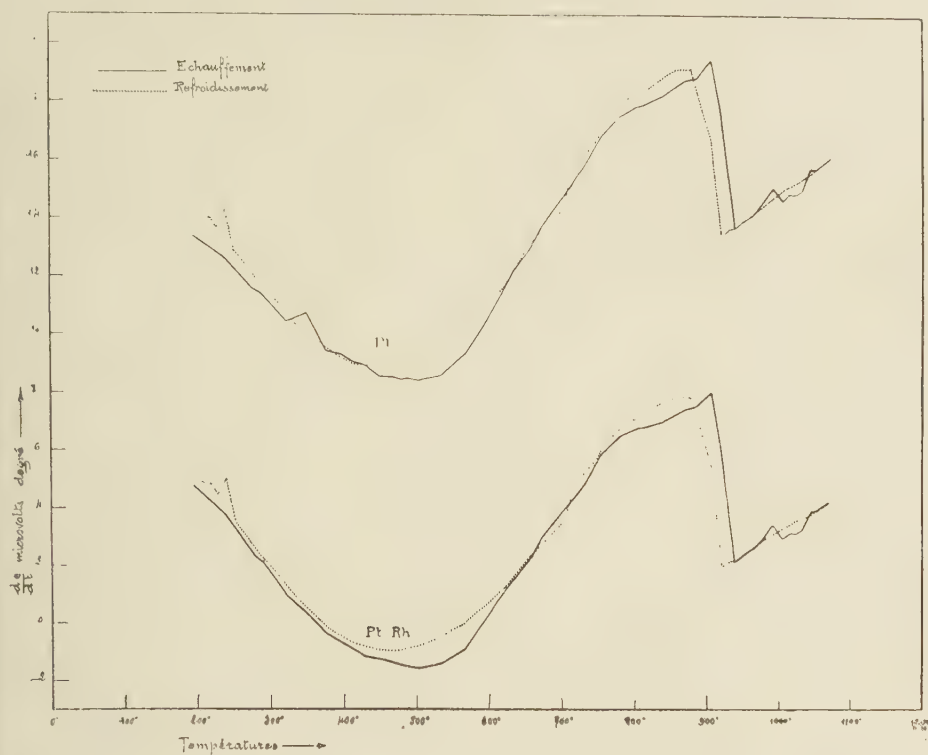


Fig. 29.
Fer électrolytique.
Expérience C.

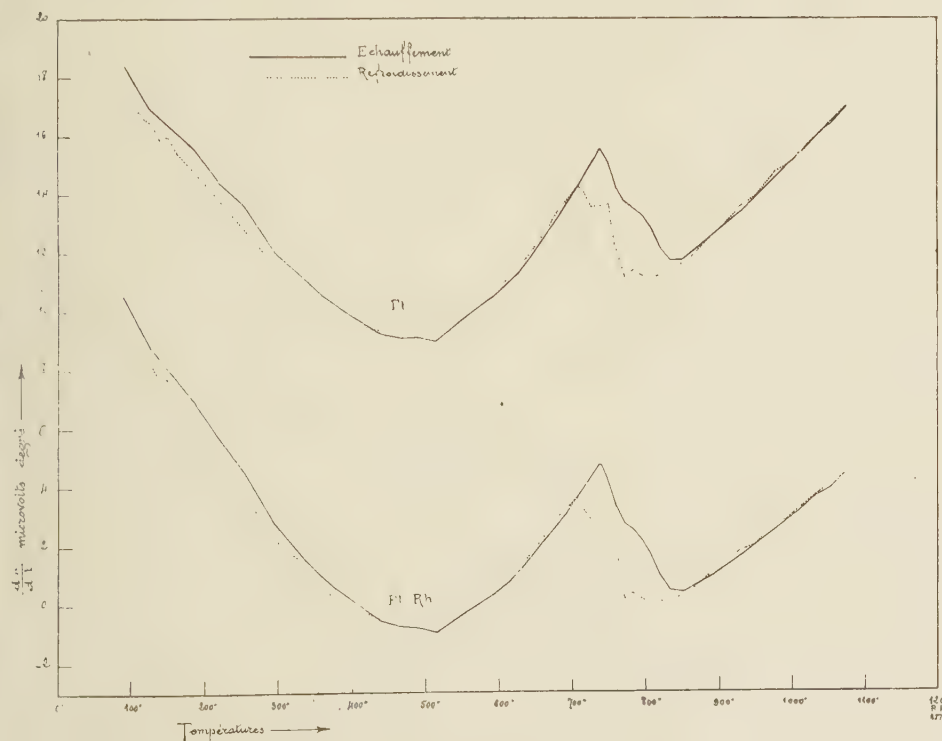


Fig. 30.
Echantillon 645 P.
Expérience O.
C: 0,24, Mn: 0,03, Si: 0,038
S: 0,015, P: traces.

Expérience N. — Éprouvette 645 P
C=0,24 Mn=0,83 Si=0,038 S=0,015 P=traces

N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$		N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	
		par rap- port au Pt.	par rap- port au Pt. à 10 o/o Rh			par rap- port au Pt.	par rap- port au Pt. à 10 o/o Rh
1	647	12,04	1,72	41	908	13,13	1,47
2	656	12,37	2,02	42	905	13,09	1,44
3	662	12,66	2,28	43	901	12,98	1,36
4	670	12,93	2,49	44	893	12,80	1,22
5	677	13,17	2,70	45	888	12,70	1,14
6	682	13,30	2,81	46	879	12,43	0,91
7	689	13,67	3,14	47	872	12,28	0,83
8	698	14,01	3,43	48	861	12,04	0,63
9	705	14,26	3,66	49	845	11,70	0,35
10	710	14,56	3,76	50	836	11,50	0,21
11	715	14,65	4,00	51	828	11,37	0,12
12	721	14,86	4,16	52	821	11,24	0,03
13	725	15,09	4,35	53	813	11,27	0,10
14	731	15,40	4,65	54	806	11,62	0,49
15	755	15,40	4,64	55	800	12,07	0,97
16	740	15,26	4,46	56	796	12,30	1,24
17	748	14,80	3,95	57	790	12,57	1,54
18	754	14,48	3,61	58	783	12,76	1,77
19	758	13,94	3,06	59	775	13,10	2,15
20	765	14,60	2,71	60	768	13,24	2,30
21	773	13,58	2,64	61	762	13,42	2,44
22	777	13,56	2,52	62	755	13,37	2,50
23	784	13,37	2,33	63	749	13,42	2,59
24	796	13,00	1,92	64	742	13,40	2,62
25	802	12,73	1,64	65	737	13,40	2,62
26	808	12,52	1,36	66	730	13,42	2,68
27	811	12,28	1,11	67	722	13,65	2,98
28	819	11,96	0,78	68	716	13,96	3,28
29	826	11,80	0,55	69	712	14,12	3,47
30	836	11,72	0,45	70	707	14,14	3,55
31	845	11,79	0,45	71	703	14,15	3,56
32	854	11,92	0,55	72	696	13,95	3,39
33	862	12,01	0,66	73	688	13,62	3,11
34	871	12,28	0,82	74	685	13,47	2,96
35	875	12,37	0,87	75	675	13,12	2,68
36	885	12,58	1,04	76	667	12,75	2,33
37	892	12,72	1,16	77	661	12,59	2,20
38	900	12,90	1,28	78	652	12,32	1,99
39	908	13,03	1,40	79	646	12,12	1,81
40	910	13,10	1,44				

Or, chacun des deux couples Pt-Pt Rh aboutissant respectivement aux extrémités de l'éprouvette, étant identiques, il est facile de voir que :

$$\Delta e_3 - \Delta e_2 = \Delta e$$

Donc :

$$\Delta t = \frac{\Delta e_3 - \Delta e_2}{f'(t)}$$

3° Tracé des courbes :

On a, d'après les formules précédentes, tracé les courbes :

$$\frac{\Delta e_3}{\Delta t} \text{ et } \frac{\Delta e_2}{\Delta t}$$

Expérience G. — Éprouvette 646 P.
C = 0,44 Mn = 0,08 Si = 0,05 S = 0,016 P = traces

N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$		N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	
		par rap- port au Pt.	par rap- port au Pt. à 10 o/o Rh			par rap- port au Pt.	par rap- port au Pt. à 10 o/o Rh
1	106	14,57	6,62	46	854	11,49	0,24
2	183	13,61	5,10	47	834	11,10	— 0,09
3	228	12,25	3,44	48	821	10,87	— 0,28
4	266	11,55	2,49	49	812	10,72	— 0,40
5	316	10,51	1,11	50	798	10,51	— 0,37
6	343	10,06	0,48	51	777	10,14	— 0,88
7	377	9,62	— 0,19	52	763	10,05	— 0,94
8	415	9,53	— 0,53	53	752	9,98	— 0,97
9	456	8,95	— 0,92	54	744	9,97	— 0,96
10	500	9,34	— 0,90	55	737	10,09	— 0,86
11	521	9,32	— 0,74	56	728	10,42	— 0,47
12	561	9,83	— 0,35	57	719	10,97	0,11
13	594	10,54	0,26	58	706	11,76	0,95
14	615	11,14	0,75	59	697	14,45	3,66
15	632	11,64	1,03	60	691	13,81	3,03
16	660	12,54	1,86	61	681	13,70	2,95
17	676	12,99	2,26	62	663	12,95	2,25
18	692	13,46	2,68	63	654	12,63	1,95
19	703	13,81	3,00	64	646	12,35	1,70
20	711	14,12	3,29	65	629	11,05	0,67
21	718	14,06	3,20	66	604	10,80	0,41
22	727	14,11	3,33	67	590	10,32	0,05
23	732	12,90	2,01	68	563	9,95	— 0,24
24	744	11,21	0,28	69	526	9,31	— 0,77
25	749	10,58	— 0,36	70	504	8,94	— 1,07
26	763	10,18	— 0,81	71	485	8,78	— 1,19
27	770	9,86	— 1,14	72	434	8,57	— 1,16
28	778	9,93	— 1,09	73	378	9,11	— 0,70
29	787	10,08	— 0,97	74	368	9,84	0,90
30	790	10,16	— 0,90	75	275	11,00	1,87
31	805	10,37	— 0,73	76	259	11,32	2,30
32	816	10,56	— 0,58	77	236	12,28	3,41
33	824	10,67	— 0,49	78	219	12,5	3,75
34	833	10,88	— 0,30	79	195	13,27	4,48
35	850	11,21	— 0,01	80	180	13,33	4,84
36	904	12,24	0,83	81	167	13,38	4,98
37	931	12,62	1,17	82	154	13,84	5,53
38	975	13,42	1,84	83	143	14,11	5,86
39	1003	13,89	2,23	84	133	14,37	6,19
40	1030	14,50	2,76	85	126	14,86	6,73
41	1000	13,93	2,27	86	121	14,04	6,96
42	968	13,38	1,82	87	115	15,39	7,33
43	940	12,88	1,39	88	110	15,00	6,97
44	910	12,45	1,06	89	105	15,75	7,76
45	884	11,91	0,59	90	100	16,12	8,14

Si l'on admet que l'écart Δt est faible, ces courbes représentent les courbes φ pour les couples :

Alliage étudié — platine
Alliage étudié — platine rhodié

J'ai cherché à déterminer de cette façon, le pouvoir thermo-électrique d'une gamme d'aciers au carbone, particulièrement purs, dont la composition chimique était la suivante :

Fig. 31. — Echantillon 645 P. Expérience N.
C: 0,24, Mn: 0,03, Si: 0,038, S: 0,015, P: traces.

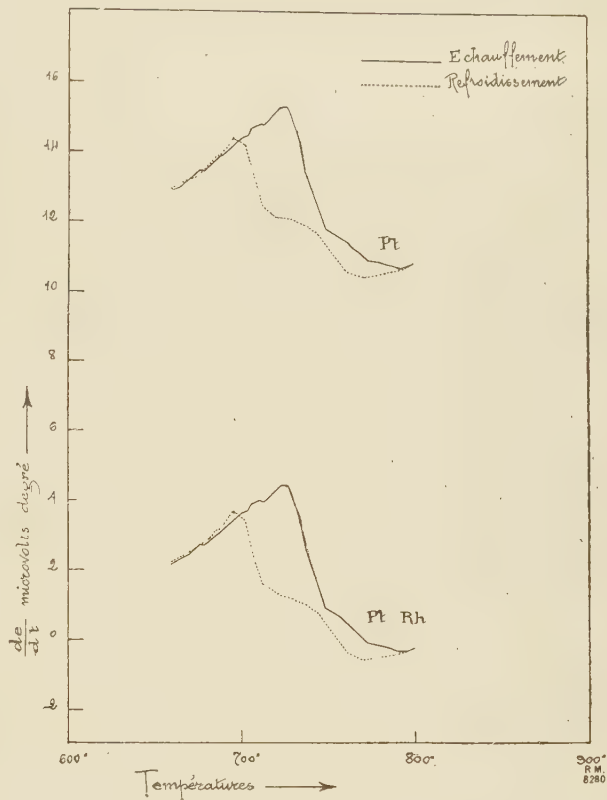
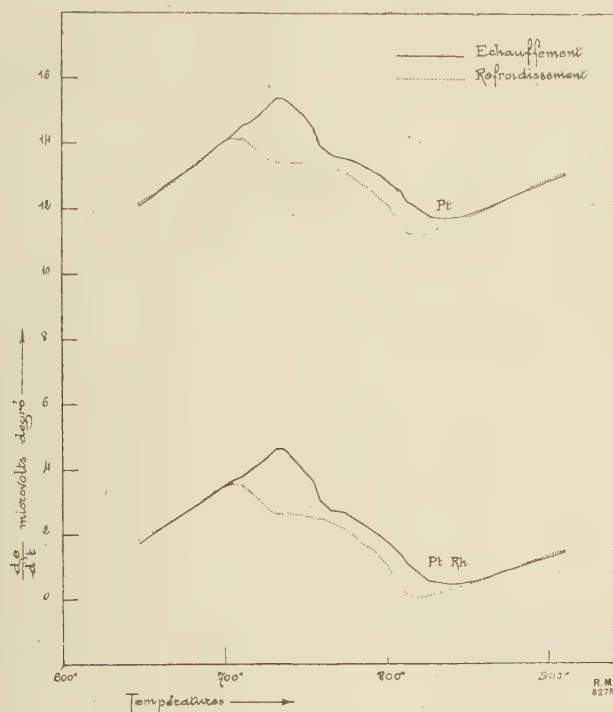


Fig. 33.

Fig. 32.

Echantillon
646 P.
Expérience G.
C: 0,44,
Mn: 0,08,
Si: 0,05,
S: 0,016
P: traces.

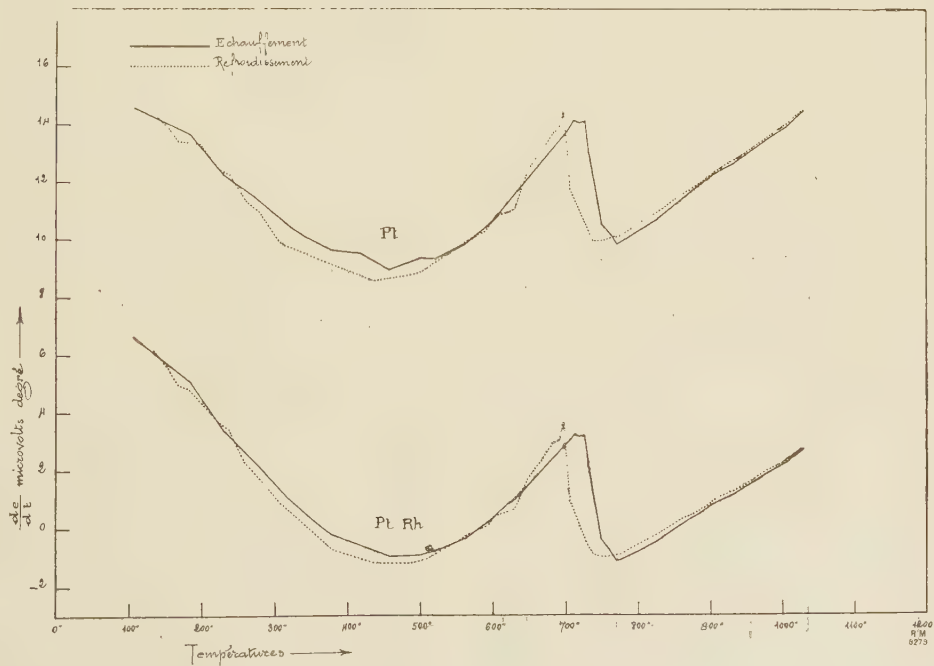


Fig. 33.
Echantillon
646 P.
Expérience H.
(650°-800°).
C: 0,44,
Mn: 0,08,
Si: 0,05,
S: 0,016,
P: traces.

	C	Mn	Si	S	P
Fer électro					
645 P	0.24	0.03	0.038	0.015	traces
646 P	0.44	0.08	0.05	0.016	traces
647 P	0.79	0.09	0.0	0.009	0.006
779 R	1.43	0.29	0.15	0.037	0.014

Les résultats des mesures figurent dans le tableau ci-contre.

Après avoir effectué un premier sondage avec un intervalle de température de 25° en moyenne entre deux déterminations, j'ai, dans une série d'essais ultérieurs, resserré les mesures dans l'intervalle A₁-A₃ pour les essais 645 P et 646 P.

Ces résultats numériques ont permis de tracer les courbes (fig. 29 à 35).

Dans la figure 36, j'ai superposé les tracés des courbes de refroidissement relatives au platine pour les cinq échantillons étudiés et les deux courbes

Expérience H. — Éprouvette 646 P

C = 0,44 Mn = 0,08 Si = 0,05 S = 0,016 P = traces

N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$		N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	
		par rapport au Pt.	par rapport au Pt. à 10 o/o Rh			par rapport au Pt.	par rapport au Pt. à 10 o/o Rh
1	659	12,80	2,11	32	784	10,75	— 0,28
2	665	12,95	2,24	33	789	10,69	— 0,36
3	670	13,13	2,40	34	792	10,60	— 0,38
4	676	13,42	2,68	35	797	10,73	— 0,35
5	679	13,4	2,66	36	800	10,81	— 0,28
6	685	13,72	2,96	37	800	10,80	— 0,29
7	691	13,95	3,17	38	796	10,72	— 0,36
8	700	14,38	3,57	39	789	10,59	— 0,47
9	703	14,43	3,61	40	786	10,54	— 0,51
10	704	14,45	3,64	41	781	10,50	— 0,53
11	706	14,65	3,83	42	777	10,44	— 0,58
12	711	14,77	3,93	43	771	10,40	— 0,61
13	713	14,75	3,89	44	765	10,47	— 0,52
14	717	14,93	4,08	45	760	10,50	— 0,39
15	720	15,12	4,26	46	752	11,07	0,12
16	723	15,24	4,37	47	746	11,47	0,53
17	727	15,25	4,38	48	743	11,67	0,74
18	728	15,12	4,23	49	738	11,76	0,85
19	730	14,83	3,94	50	737	11,84	0,93
20	734	14,21	3,51	51	729	12,01	1,13
21	737	13,46	2,55	52	721	12,09	1,23
22	741	12,84	1,92	53	712	12,40	1,56
23	746	12,18	1,24	54	705	13,61	2,68
24	749	11,79	0,84	55	702	14,19	3,38
25	752	11,69	0,74	56	695	14,39	3,61
26	756	11,58	0,62	57	688	13,88	3,12
27	760	11,41	0,43	58	685	13,80	3,04
28	764	11,23	0,25	59	680	13,55	2,80
29	769	11,07	0,06	60	675	13,28	2,54
30	772	10,90	— 0,11	61	667	13,10	2,39
31	778	10,84	— 0,19	62	659	12,86	2,17

Expérience E. — Éprouvette 647 P

C = 0,79 Mn = 0,09 Si = 0 S = 0,009 P = 0,006

N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$		N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	
		par rapport au Pt.	par rapport au Pt. à 10 o/o Rh			par rapport au Pt.	par rapport au Pt. à 10 o/o Rh
1	100	14,64	6,78	49	948	13,91	2,41
2	130	14,47	6,28	50	931	13,90	2,35
3	160	13,69	5,34	51	910	13,61	2,21
4	206	12,72	4,06	52	895	13,34	2,02
5	239	11,75	2,87	53	887	12,74	1,39
6	260	11,26	2,24	54	866	12,31	1,09
7	280	10,71	1,55	55	849	11,97	0,69
8	304	10,44	1,20	56	834	11,68	0,49
9	303	10,29	0,98	57	809	11,37	0,25
10	321	10,21	0,78	58	797	11,19	0,04
11	361	9,48	— 0,01	59	784	10,91	— 0,14
12	390	9,41	— 0,37	60	763	10,55	— 0,43
13	410	9,45	— 0,55	61	750	10,29	— 0,65
14	422	9,46	— 0,64	62	733	9,94	— 0,97
15	433	9,45	— 0,76	63	718	9,68	— 1,19
16	443	9,43	— 0,77	64	711	9,23	— 1,61
17	458	8,97	— 0,89	65	699	13,91	3,11
18	475	9,07	— 0,86	66	678	14,19	3,44
19	493	9,16	— 0,82	67	666	14,82	2,89
20	541	9,84	— 0,42	68	640	12,57	1,93
21	594	11,08	0,52	69	630	12,23	1,62
22	622	11,48	1,11	70	593	11,03	0,74
23	638	12,16	1,53	71	573	10,40	0,19
24	674	13,29	2,55	72	555	10,39	0,11
25	702	14,10	3,37	73	529	9,76	— 0,34
26	718	14,52	3,66	74	504	9,22	— 0,80
27	726	14,93	4,04	75	488	9,05	— 0,93
28	728	12,66	1,78	76	472	8,89	— 1,06
29	756	10,24	— 0,72	77	456	8,76	— 1,13
30	784	10,59	— 0,28	78	447	8,72	— 1,14
31	799	10,84	— 0,25	79	435	8,73	— 1,08
32	814	11,14	— 0,06	80	415	8,77	— 0,99
33	823	11,21	0,05	81	402	8,83	— 0,90
34	880	12,34	1,03	82	382	9,01	— 0,65
35	900	12,58	1,21	83	373	9,05	— 0,59
36	906	12,77	1,38	84	350	9,41	— 0,16
37	929	13,26	1,81	85	341	9,56	0,02
38	950	13,63	2,12	86	301	10,52	1,10
39	971	14,09	2,53	87	280	10,92	1,55
40	976	14,35	2,76	88	260	11,27	1,97
41	989	14,59	2,97	89	230	12,21	2,99
42	1000	14,63	3,07	90	195	12,64	4,05
43	1016	15,07	3,37	91	171	13,11	4,68
44	1016	15,16	3,45	92	153	13,48	5,16
45	991	14,62	2,96	93	144	13,86	5,61
46	976	14,33	2,74	94	133	13,89	5,72
47	967	14,14	2,57	95	124	14,41	6,29
48	964	14,02	2,47	96	118	14,39	6,31

d'échauffement des aciers à 0,24 et à 0,44 % de carbone (en pointillé). Sauf dans la zone critique des aciers à 0,24 et à 0,44 % de carbone, où les courbes suivent aussi exactement que possible les valeurs obtenues, les courbes de la figure 36 ont été tracées sans respecter les sinuosités du tracé par points.

On peut, au sujet de ces courbes, faire les remarques suivantes :

Fig. 34.

Echantillon 647 P.
Expérience E.
C: 0,79, Mn: 0,09, Si: 0,
S: 0,009, P: 0,006.

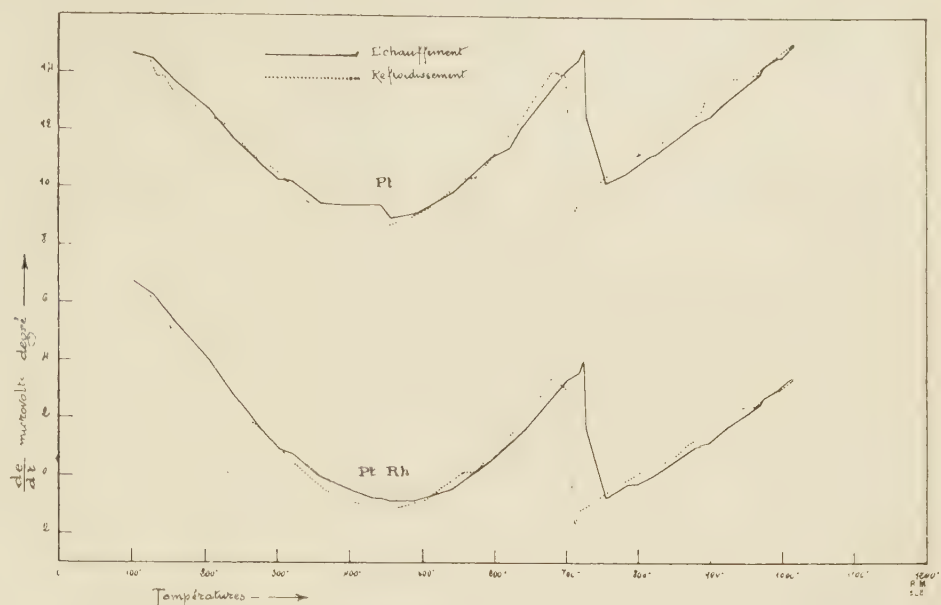
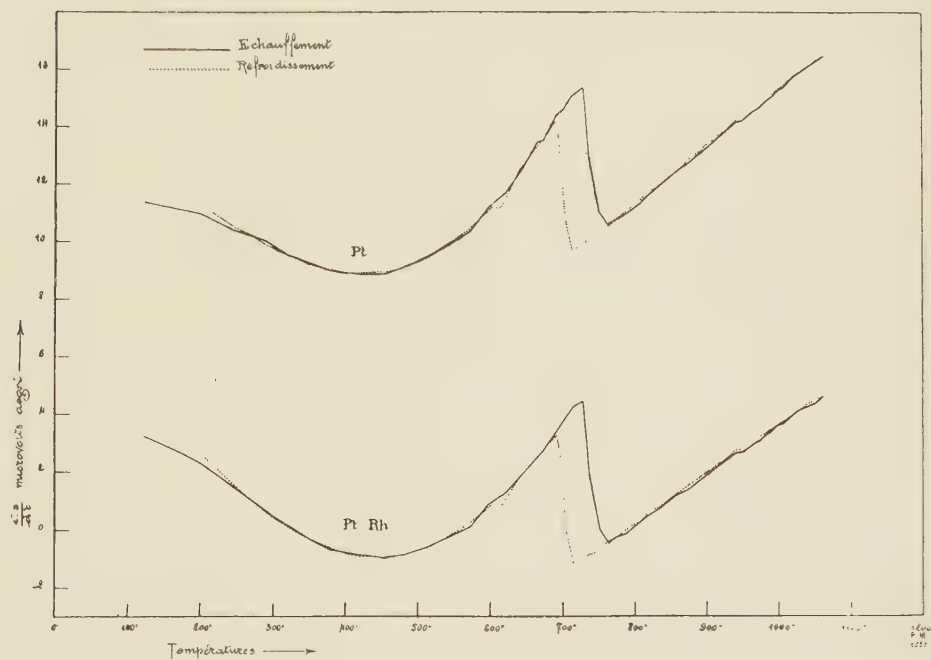


Fig. 35.

Echantillon 779 R.
Expérience J.
C: 1,43, Mn: 0,29, Si: 0,15,
S: 0,037, P: 0,014.



1° Conformément aux résultats obtenus par M. Belloc, la teneur en carbone influe sur la forme des courbes : en abaissant d'une façon générale les ordonnées des courbes φ pour une température donnée. avant le premier minimum ; cependant on ne peut, d'après les résultats trouvés, déterminer une loi de

variation précise. Les impuretés contenues ont sans doute plus d'influence que le carbone.

2° Le rejet A_3 est à température d'autant plus basse que la teneur en carbone est plus élevée.

3° Le point A_1 inexistant sur la courbe du fer électrolytique puisqu'il ne contient pas de carbone

Expérience J. — Éprouvette 779 R

C = 1,43 Mn = 0,29 Si = 0,15 S = 0,037 P = 0,014

N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$		N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	
		par rap- port au Pt.	par rap- port au Pt. à 100 o/o Rh			par rap- port au Pt.	par rap- port au Pt. à 100 o/o Rh
1	120	11,38	3,27	55	1033	15,92	4,18
2	169	11,14	2,73	56	1051	16,25	4,37
3	202	10,94	2,27	57	1064	16,49	4,65
4	242	10,41	1,51	58	1040	16,10	4,32
5	286	10,09	0,71	59	1016	15,60	3,89
6	317	9,60	0,18	60	1000	15,27	3,63
7	336	9,40	0,12	61	987	15,05	3,42
8	378	8,99	0,66	62	981	14,92	3,30
9	415	8,88	0,87	63	969	14,71	3,11
10	454	8,88	0,99	64	961	14,57	3,01
11	486	9,12	0,86	65	949	14,31	2,78
12	517	9,51	0,56	66	939	14,21	2,72
13	546	9,93	0,21	67	929	13,90	2,45
14	573	10,35	0,11	68	922	13,75	2,33
15	595	11,12	0,83	69	913	13,65	2,22
16	621	11,61	1,25	70	906	13,43	2,06
17	645	12,58	1,91	71	897	13,34	1,98
18	665	13,44	2,51	72	891	13,10	1,82
19	675	13,50	2,74	73	887	13,08	1,73
20	690	14,32	3,36	74	874	12,82	1,51
21	702	14,60	3,79	75	864	12,52	1,33
22	712	15,00	4,13	76	860	12,45	1,21
23	720	15,19	4,32	77	847	12,22	1,03
24	729	15,35	4,46	78	838	12,02	0,83
25	737	12,93	2,00	79	827	11,81	0,70
26	751	11,04	0,68	80	816	11,70	0,55
27	763	10,52	0,48	81	807	11,41	0,29
28	775	10,71	0,29	82	794	11,16	0,12
29	788	10,91	0,16	83	776	10,80	0,21
30	799	11,18	0,09	84	760	10,52	0,48
31	817	11,28	0,23	85	750	10,25	0,68
32	817	11,52	0,45	86	743	10,13	0,81
33	831	11,86	0,68	87	737	10,02	0,89
34	842	12,10	0,88	88	727	9,82	1,09
35	851	12,24	1,03	89	715	9,70	1,04
36	855	12,38	1,13	90	705	10,74	0,05
37	866	12,55	1,27	91	696	13,37	2,68
38	874	12,68	1,37	92	691	14,12	3,24
39	885	12,94	1,60	93	671	13,42	2,70
40	894	13,68	1,74	94	658	13,02	2,34
41	905	13,32	1,92	95	641	12,46	1,83
42	914	13,53	2,12	96	616	11,18	0,84
43	925	13,80	2,35	97	601	11,12	0,84
44	936	14,02	2,54	98	571	10,43	0,22
45	942	14,14	2,63	99	532	9,77	0,34
46	950	14,20	2,68	100	503	9,33	0,69
47	961	14,45	2,88	101	464	8,97	0,94
48	969	14,59	3,01	102	404	8,90	0,83
49	973	14,61	3,03	103	347	9,22	0,26
50	983	14,90	3,30	104	310	9,67	0,29
51	989	14,98	3,35	105	291	9,85	0,59
52	999	15,24	3,60	106	264	10,3	1,13
53	1007	15,34	3,68	107	246	10,5	1,57
54	1016	15,68	3,86	108	205	11,20	2,52

est à température sensiblement constante pour les différents aciers : 725-730° à l'échauffement, 700° au refroidissement. Ces deux derniers résultats (2° et 3°) sont conformes à ce que l'on sait du diagramme de ces aciers.

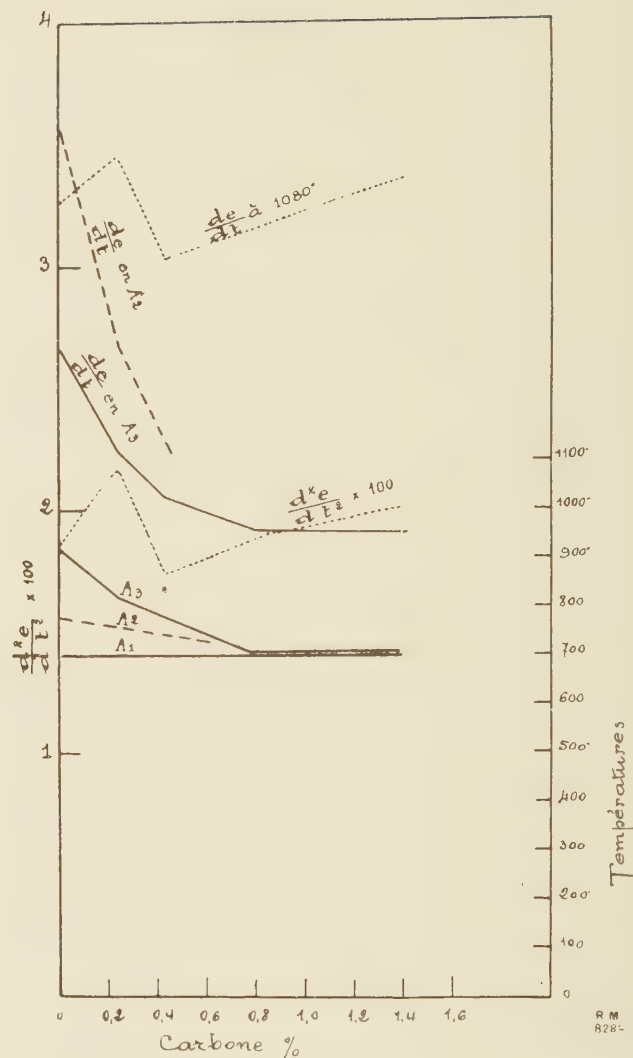
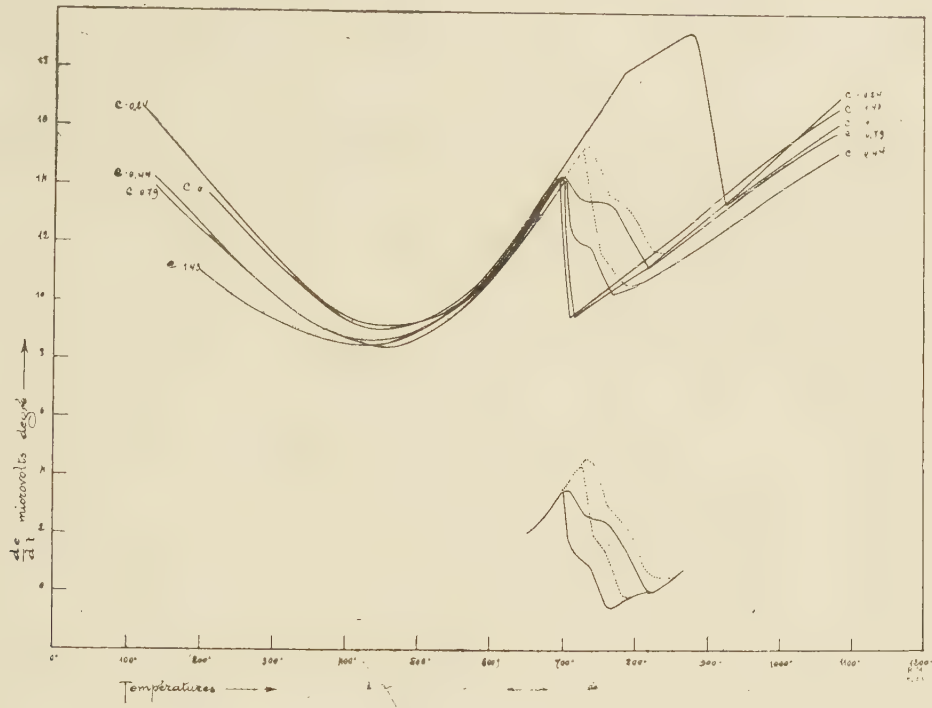


Fig. 37.

4° Le point A₂ nettement discernable, et à la même température (780°), à l'échauffement et au refroidissement sur la courbe du fer électrolytique, paraît devoir être situé à température plus basse pour les aciers : 760° pour l'acier à 0,24 % et 745-750° pour l'acier à 0,44. Il n'est plus visible sur les courbes des aciers à teneur plus élevée. Les courbes par rapport au platine rhodié (au bas de la figure) donnent les mêmes résultats. Sur les courbes d'échauffement, le point A₂ n'est pas visible. D'ailleurs, d'une façon générale, les courbes d'échauffement sont plus irrégulières que les courbes de refroidissement.

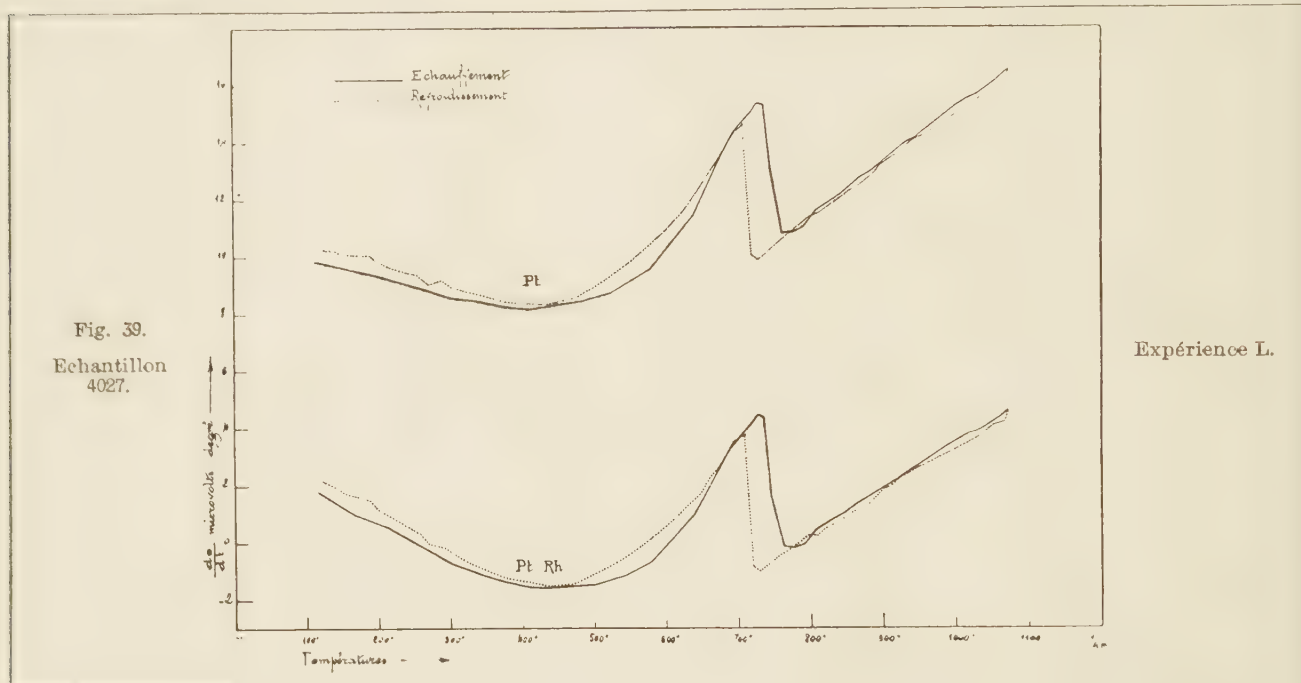
Fig. 36.



dissement. On s'en rend compte principalement au-dessus de A_3 .

Cet abaissement du point A_2 quand la teneur en carbone augmente, a été signalé par M. Ishiwara (1) qui a déterminé la variation de sa position par une méthode magnétique plus indiquée, dans ce but, que la mesure de la force thermo-électromotrice. L'écart maximum entre Ac_2 et Ar_2 serait, d'après

440°. A ce minimum ne correspond aucune transformation connue. D'ailleurs, ce minimum ne peut avoir de signification physique car il doit varier avec la nature du métal de comparaison et n'a certainement pas la même position sur les courbes relatives au platine et au platine rhodié puisque la courbe de la force thermo-électromotrice platine-platine rhodié n'est pas une droite.



lui, de l'ordre de 25°. Le carbone a donc sur la position du point A_2 , la même influence que le silicium (Murakami) (2).

J'ai indiqué sur le diagramme (fig. 37) la position des points A_1 A_2 A_3 au refroidissement en fonction de la teneur en carbone.

Le point de transformation magnétique de la cémentite vers 200° n'est pas marqué sur mes courbes, en raison, certainement, du peu d'intensité de cette transformation et de l'irrégularité de mes courbes aux basses températures.

5° Conformément aux résultats de M. Belloc, les courbes présentent un minimum commun vers

6° Entre 600° et 700°, les courbes sont sensiblement confondues.

7° Au-delà de A_3 , les courbes, bien qu'assez régulières et sensiblement rectilignes, ne sont pas confondues. Leur position et leur inclinaison, en fonction de la teneur en carbone, ne semble pas obéir à une loi simple.

J'ai indiqué sur un diagramme (fig. 37), en fonction de cette teneur, les ordonnées des différentes courbes à 1.080° et 100 fois, le coefficient angulaire $\frac{d^2E}{dT^2}$ de ces courbes, sensiblement rectilignes vers 1.000°. Les courbes représentant les deux variables, ont une allure analogue.

Tous ces échantillons de fer et d'acier avaient préalablement été recuits. Le traitement thermique

(1) Honda. Revue de Métallurgie, Extraits, page 372 (1922).

(2) Science Reports Imp. Univ., X, page 79 (1921).

Expérience K. — Éprouvette 4027

C = 1,10 Si = 0,307 P = 0,018 Mn = 0,082
S = 0,011 Ni = 0 Cr = 0
Coalescé

N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$		N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	
		par rapport au Pt.	par rapport au Pt. à 10 o/o Rh			par rapport au Pt.	par rapport au Pt. à 10 o/o Rh
1	123	10,62	2,49	52	1015	15,40	3,67
2	171	10,05	1,62	53	997	15,02	3,35
3	206	9,08	0,42	54	976	14,63	3,07
4	237	9,23	0,36	55	966	14,43	2,87
5	269	8,80	— 0,27	56	952	14,20	2,66
6	311	8,51	— 0,87	57	941	14,08	2,58
7	363	8,07	— 1,53	58	923	13,70	2,26
8	404	7,92	— 1,80	59	910	13,44	2,04
9	438	7,95	— 1,87	60	895	13,21	1,83
10	465	8,11	— 1,76	61	880	13,01	1,60
11	500	8,50	— 1,44	62	863	12,55	1,28
12	517	8,87	— 1,18	63	850	12,16	0,91
13	555	9,62	— 0,55	64	834	11,99	0,80
14	590	10,37	0,10	65	824	11,81	0,66
15	632	11,04	1,25	66	813	11,70	0,57
16	648	12,26	1,61	67	801	11,48	0,40
17	660	12,67	1,98	68	792	11,32	0,26
18	679	13,32	2,58	69	781	11,02	— 0,02
19	695	14,04	3,21	70	768	10,67	— 0,35
20	708	14,29	3,46	71	755	10,38	0,57
21	718	14,70	3,85	72	746	10,20	— 0,74
22	723	15,04	4,18	73	734	9,93	— 0,99
23	734	15,44	4,54	74	720	10,06	— 0,80
24	740	14,45	3,53	75	710	13,33	2,51
25	756	11,36	0,39	76	694	14,10	3,30
26	770	10,73	— 0,26	77	678	13,34	2,59
27	783	10,93	— 0,10	78	663	12,96	2,26
28	790	11,04	— 0,09	79	650	12,56	1,90
29	800	11,23	0,13	80	627	11,49	1,10
30	809	11,44	0,33	81	597	10,63	0,35
31	817	11,57	0,43	82	562	10,05	— 0,15
32	826	11,74	0,58	83	543	9,55	— 0,57
33	838	11,93	0,74	84	519	9,13	— 0,93
34	848	12,13	0,91	85	503	8,78	— 1,23
35	859	12,36	1,09	86	475	8,44	— 1,50
36	872	12,59	1,31	87	452	8,24	— 1,62
37	884	12,77	1,45	88	420	8,26	— 1,51
38	895	13,07	1,71	89	396	8,29	— 1,40
39	904	13,25	1,89	90	373	8,32	— 1,32
40	916	13,53	2,12	91	332	8,40	— 1,12
41	931	13,85	2,39	92	299	8,65	— 0,78
42	944	14,11	2,61	93	275	8,84	— 0,28
43	953	14,28	2,74	94	245	9,07	0,14
44	964	14,51	2,94	95	206	9,40	0,75
45	975	14,78	3,22	96	175	9,45	1,00
46	990	15,06	3,42	97	159	9,71	1,37
47	1016	15,50	3,81	98	147	9,80	1,53
48	1033	16,01	4,25	99	135	9,78	1,59
49	1042	16,01	4,25	100	125	9,80	1,70
50	1049	16,09	4,31	101	121	9,92	1,80
51	1030	15,78	4,05				

Expérience L. — Éprouvette 4027

C = 1,10 Si = 0,307 P = 0,018 Mn = 0,082
S = 0,011 Ni = 0 Cr = 0
Décoalescé

N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$		N° Exp.	T°	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	
		par rapport au Pt.	par rapport au Pt. à 10 o/o Rh			par rapport au Pt.	par rapport au Pt. à 10 o/o Rh
1	114	9,85	1,82	52	932	13,83	2,38
2	171	9,41	0,99	53	921	13,56	2,25
3	207	9,30	0,62	54	912	13,41	2
4	237	9,07	0,20	55	898	13,19	1,81
5	268	8,83	— 0,25	56	889	12,90	1,55
6	301	8,58	— 0,70	57	877	12,62	1,29
7	337	8,46	— 1,06	58	865	12,40	1,12
8	373	8,29	— 1,34	59	859	12,26	1,00
9	411	8,19	— 1,55	60	840	11,96	0,76
10	432	8,21	— 1,59	61	827	11,76	0,59
11	481	8,46	— 1,49	62	816	11,54	0,41
12	505	8,59	— 1,44	63	810	11,49	0,28
13	524	8,72	— 1,30	64	798	11,32	0,26
14	545	9,02	— 1,12	65	785	11,09	0,02
15	579	9,56	— 0,67	66	770	10,75	— 0,26
16	637	11,33	0,91	67	756	10,49	— 0,49
17	671	13,17	2,41	68	743	10,18	— 0,75
18	686	13,90	3,15	69	729	9,88	— 1,00
19	703	14,53	3,70	70	720	10,02	— 0,83
20	719	15	4,12	71	711	13,45	2,60
21	728	15,33	4,45	72	708	14,58	3,73
22	737	15,30	4,36	73	693	14,23	3,45
23	746	13,11	1,55	74	677	13,49	2,74
24	763	10,80	— 0,16	75	660	12,90	2,21
25	778	10,83	— 0,19	76	646	12,36	1,69
26	792	11,04	— 0,02	77	638	11,61	1,24
27	807	11,54	0,42	78	597	10,79	0,50
28	815	11,70	0,56	79	566	10,10	— 0,10
29	827	11,89	0,73	80	541	9,60	— 0,55
30	842	12,17	0,94	81	521	9,21	— 0,84
31	853	12,38	1,13	82	495	8,82	— 1,15
32	869	12,72	1,44	83	474	8,53	— 1,41
33	884	12,95	1,63	84	437	8,32	— 1,50
34	891	13,08	1,73	85	406	8,35	— 1,39
35	910	13,50	2,09	86	375	8,42	— 1,22
36	923	13,76	2,22	87	365	8,51	— 1,11
37	933	13,93	2,47	88	328	8,78	— 0,70
38	947	14,14	2,65	89	303	8,94	0,38
39	967	14,55	3,00	90	291	9,20	0,19
40	986	14,92	3,31	91	272	9,06	0,03
41	1017	15,49	3,80	92	257	9,34	0,33
42	1032	15,64	3,90	93	248	9,40	0,47
43	1060	16,16	4,34	94	226	9,59	0,79
44	1074	16,50	4,63	95	200	9,81	1,19
45	1068	16,04	4,20	96	190	10,04	1,48
46	1050	15,81	4,03	97	164	10,09	1,68
47	1024	15,30	3,56	98	151	10,10	1,80
48	999	14,89	3,24	99	140	10,22	1,99
49	975	14,50	2,93	100	133	10,20	2,01
50	961	14,28	2,74	101	123	10,29	2,17
51	944	14,06	2,54				

(trempe, par exemple) modifierait la forme de ces courbes ; cela résulte en particulier des travaux de M. Belloc, de M. Campbell, de M. le Capitaine Nicolau, et des courbes figure 13 ci-dessus.

Cette influence se fait sentir sur la partie des courbes qui correspond aux températures les plus

basses, jusqu'à 725° au maximum, puisqu'au delà, le recuit est nécessairement complet.

Afin de voir l'influence de la coalescence des constituants sur la valeur du pouvoir thermo-électrique, deux expériences consécutives ont été effectuées avec la même éprouvette découpée dans un

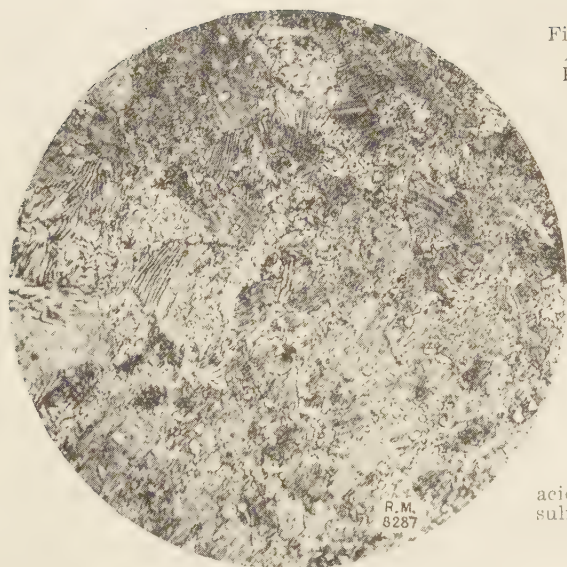
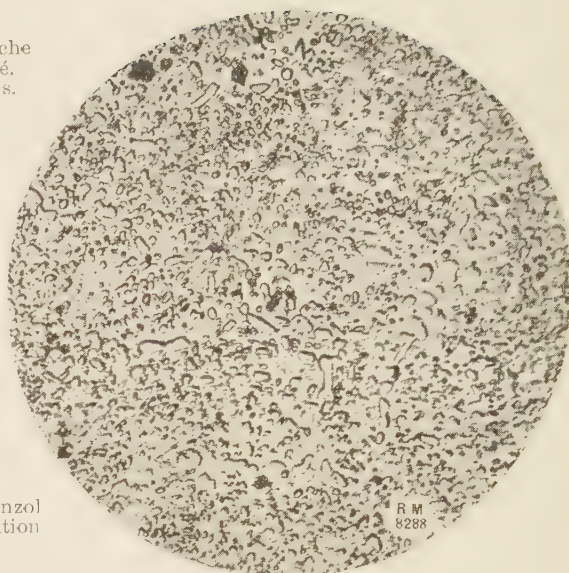


Fig. 40. — A gauche
Acier décoalescé.
Perlite et grains
de cémentite.
Attaque:
acide
méthanitro-
benzol-
sulfonique
en solution
alcoolique.
G = 530.
A droite.
Fig. 41.
Acier
coalescé.
Perlite
granulaire.
Grains
de cémentite
sur fond
de ferrite.
Attaque:
acide méthanitro-benzol
sulfonique en solution
alcoolique.
G = 530.



acier préalablement coalescé par recuit prolongé et refroidissement lent.

L'acier avait la composition suivante :

C = 1,10; Si = 0,307; P = 0,018; Mn = 0,082;
S = 0,011; Ni = 0; Cr = 0.

L'aspect micrographique est représenté figure 41, après attaque au réactif de M. Bénédicks (solution alcoolique d'acide méthanitrobenzolsulfonique à 4 %). La coalescence est complète. Après tracé de la première courbe (tableau : expérience K et figure 38), l'échantillon a été examiné de nouveau au microscope : il présentait alors l'aspect représenté figure 40 avec la même attaque et le même grossissement que dans la figure 41. L'échantillon remis en place dans le four a permis d'enregistrer les valeurs du pouvoir thermo-électrique figurant au tableau et de tracer les courbes figure 39.

Les deux séries de courbes avant et après décoalescence ne laissent apparaître aucune différence sensible, même au-dessous de 725° lors du premier chauffage, alors que le point Ac_1 n'est pas encore franchi.

§ 3. — AUTRE MÉTHODE D'INVESTIGATION THERMO-ÉLECTRIQUE DES TRANSFORMATIONS DES MÉTAUX.

Au Congrès de l'Iron and Steel Institute, en 1916, M. Bénédicks a décrit un moyen de déceler

plus qualitativement que quantitativement un point de transformation dans un métal. La méthode consiste à déplacer un petit four, maintenu à température T constante, le long d'un fil dont les extrémités sont réunies aux bornes d'un galvanomètre. Par suite de l'hystérésis thermique propre à certains points de

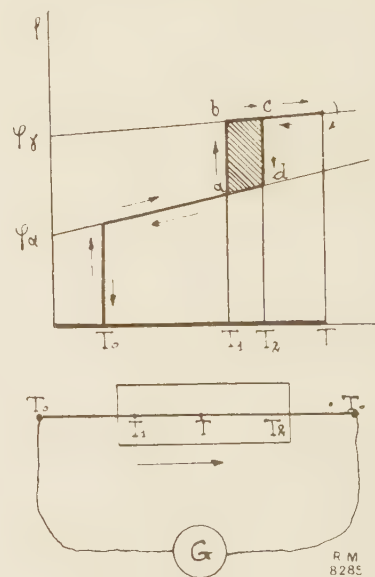


Fig. 42.

transformation des alliages (tel le point A_3 du fer), la transformation à l'échauffement à l'entrée du four, et au refroidissement à la sortie du four, ne

se produisent pas à la même température et le galvanomètre branché dans le circuit décèle une force thermo-électromotrice. C'est ce qu'on voit immédiatement par le graphique figure 42. Soient α et γ , les deux variétés allotropiques du métal A, au-dessous et au-dessus du point de transformation. T_2 et T_1 les températures de transformation à l'échauffement et au refroidissement, et T la température maxima réalisée dans le four.

$$T > T_2 > T_1$$

On doit prendre :

$$E = \int_{T_0}^{T_1} z_{\alpha} dt + \int_{T_2}^T z_{\gamma} dt + \int_T^{T_2} \varphi_{\gamma} dt + \int_{T_2}^{T_0} \varphi_{\alpha} dt$$

CHAPITRE III

UTILISATION DE LA FORCE THERMO-ÉLECTROMOTRICE POUR LE CLASSEMENT DE QUELQUES ALLIAGES DANS LES LABORATOIRES ET LES ATELIERS.

En présence du problème journalier de l'identification des pièces en aciers ordinaires et spéciaux dans une usine de construction mécanique, j'ai été amené à chercher un moyen simple et rapide de compléter les renseignements fournis par l'essai de dureté Brinell, seul essai individuel exécuté sur ces pièces.

La méthode choisie devait naturellement ne pas nécessiter l'usinage d'éprouvettes découpées dans les pièces, et ne devait en aucune façon détériorer ces pièces, l'examen étant nécessaire, parfois, après usinage complet.

La thermo-électricité est, *a priori*, très séduisante pour résoudre le problème parce que la forme des pièces essayées n'influe pas sur la valeur de la propriété mesurée (la résistance électrique, par exemple, n'offrirait pas le même avantage).

Dans leur étude sur la thermo-électricité des aciers spéciaux, MM. Portevin et Dupuy (1) montraient que « la variation de la thermo-électricité était suffisamment nette et suffisamment rapide pour permettre, sinon une détermination quantitative de l'élément ajouté, tout au moins un complément d'in-

On a donc une force thermo-électromotrice représentée par l'aire $a b c d$.

On voit qu'il faut nécessairement que T soit supérieur à T_2 et que T_1 et T_2 soient différents.

M. Benedicks dit que, contrairement aux prévisions, le point de transformation A_2 n'est marqué par aucune discontinuité. L'expérience est d'accord avec la théorie, d'après le tracé de la courbe $E=f(t)$ pour le fer, d'après MM. Burgess et Scott et M. Chevenard, et d'après les courbes que j'ai déterminées ; puisque la transformation définie en A_2 est réversible.

Il n'en serait plus de même pour un acier où la transformation A_2 se produit avec hystérésis.

formations qui vient s'ajouter d'une façon heureuse aux renseignements fournis par l'étude des autres propriétés physiques et mécaniques ».

En principe, il suffisait de relier électriquement la pièce à essayer à l'une des bornes d'un galvanomètre, de la mettre en contact avec une éprouvette en un métal quelconque, reliée électriquement à l'autre borne du galvanomètre, de chauffer à température connue le point de contact de la pièce et de l'éprouvette et de lire sur le galvanomètre, la force électromotrice développée dans le circuit.

Pour passer à la réalisation pratique, il y avait deux difficultés à résoudre :

1° Il fallait assurer entre la pièce et le métal de comparaison, un contact électrique parfait, analogue à celui que constitue la soudure d'un couple.

2° Il fallait obtenir en un temps réduit, l'identité de température entre les surfaces en contact de la pièce et du témoin.

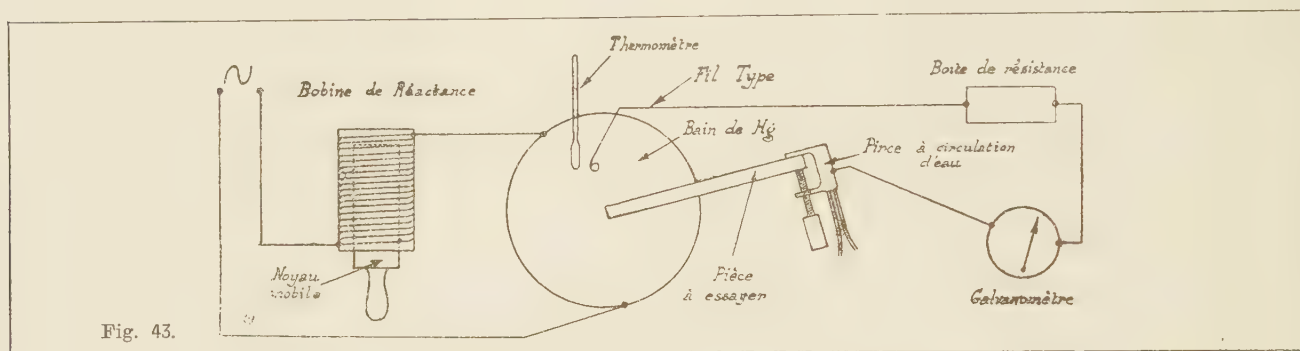
Ces deux conditions ont été satisfaites en effectuant la jonction entre la pièce et le témoin, par un bain de mercure chauffé à température modérée.

Le dispositif comporte en définitive (fig. 43) un bain de mercure chauffé à 120° par une résis-

(1) Revue de Métallurgie, XII, page 687 (1915).

tance électrique en nichrôme. La température est mesurée par un thermomètre. Un fil de fer électrolytique (tout autre métal ne s'amalgamant pas pourrait être choisi) plonge dans le bain et est relié directement à l'une des bornes d'un millivoltmètre, dont l'autre borne est reliée par un conducteur souple, à une pince métallique refroidie par circulation d'eau. Cette pince est employée pour serrer la pièce à essayer.

Dans les essais préliminaires, j'avais déterminé (1) la force thermo-électromotrice de quelques aciers entre 20° et 320° en utilisant un dispositif de ce genre, mais en remplaçant le bain de mercure par un bain de plomb maintenu dans une atmosphère d'hydrogène, pour éviter l'oxydation, et en utilisant un galvanomètre double Saladin-Le Chatelier pour enregistrer automatiquement les courbes température-force thermo-électromotrice. Ce dispositif a été mo-



La pièce, serrée à une extrémité dans la pince, est amenée à l'extrémité opposée, en contact avec le bain de mercure. Pendant les 5 ou 6 secondes qui suivent, la surface de la pièce est plus froide que le bain et la discontinuité de température qui en résulte produit un courant parasite temporaire, cessant quand la surface de la pièce est à la température du bain. Alors l'aiguille du millivoltmètre se stabilise, la force thermo-électromotrice du circuit ayant atteint une valeur fonction de la composition de la pièce et de celle du témoin, puisque la température de la soudure chaude est déterminée une fois pour toutes. D'après la loi de Volta, le mercure n'intervient pas dans la valeur de la force électromotrice produite. Sa seule fonction est d'assurer une liaison électrique et thermique parfaite entre le fil de métal type et la pièce essayée. L'essai dure 10 secondes environ.

Au lieu d'utiliser toujours le même métal comme témoin, on peut opérer en constituant ce témoin par un échantillon du métal dont on suppose constituées les pièces à essayer. Si l'essai ne donne lieu à aucun courant dans le circuit, l'identité est probable et inversement.

difié depuis, conformément à la description donnée page 10, de façon à permettre des déterminations jusqu'à 900° .

L'appareil construit en vue de l'utilisation pratique de la méthode thermo-électrique, fonctionne journellement depuis trois ans dans une usine de construction mécanique.

A la température de 120° où se font les essais, la mesure de la force thermo-électromotrice permet, en effet, de classer les aciers courants dans un ordre différent de celui que donne l'essai de dureté Brinell. Le résultat de l'essai thermo-électrique est donc, en quelque sorte, de fournir, très rapidement, une deuxième équation pour résoudre le problème consistant à déterminer la composition d'un acier, problème comportant autant d'inconnues qu'il y a d'éléments, autres que le fer, dans cet acier. On tire donc de la mesure de la force thermo-électromotrice une donnée supplémentaire de probabilité, la certitude ne pouvant évidemment résulter que de l'analyse chimique.

Quelques exemples empruntés à la pratique cou-

(1) C. R., CLXXIV, p. 547 (1922).

rante, montreront dans quels cas la méthode renseigne utilement :

Distinguer un acier à 5 % de nickel $f.é.m. = 1,35$ à $1,7$ mv. d'un acier demi-dur ordinaire $f.é.m. = 0,0$ mv., de même dureté ;

Distinguer un acier de cémentation à 2 % de nickel $f.é.m. = 0,775$ à $1,00$ mv. d'un acier demi-doux ordinaire, de même dureté ($f.é.m. = 0,0$ mv.).

Distinguer un acier à 2 % de silicium, $f.é.m. = 1,4$ à $1,6$ mv., dit manganosiliceux, d'un acier dur ordinaire de même dureté ($f.é.m. = 0,0$ mv.).

La méthode est utilisée en raison de sa rapidité toutes les fois que des mélanges d'aciers sont redoutés dans un lot de pièces de forme et de dureté identiques ou quand on veut reconnaître la nature du métal d'une pièce finie d'usinage sur laquelle on ne peut prélever de matière pour l'analyse.

Voici les résultats de mesures effectuées avec l'appareil à bain de mercure sur une série d'échantillons d'aciers et d'alliages divers.

Ces essais ont été réalisés en utilisant un galvanomètre Cambridge de $26,10 \omega$ de résistance intérieure, amorti à circuit ouvert par un shunt d'une résistance de 130ω . La résistance de l'ensemble : galvanomètre et shunt, était, par suite, de $21,75 \omega$. Des fils de laiton portaient des bornes du galvanomètre et aboutissaient à une boîte de connexion froide où la jonction était opérée entre les fils de laiton et deux fils d'acier doux, de $6/10$ mm. de diamètre et de 0 m. 75 de long, dont l'un plongeait dans le bain de mercure, l'autre étant réuni à l'échantillon à essayer par la pince à circulation d'eau de ville (11°).

Ce fil d'acier avait la composition suivante :

$C = 0,09$ $Si = 0,17$ $Mn = 0,29$ $S = 0,00$ $Ni = 0,00$ $P = 0,024$

Trois boîtes de résistance, de 1.100ω chaque, étaient en outre branchées entre le galvanomètre et les connexions froides.

Les échantillons avaient 400 mm. de longueur, cette longueur étant choisie assez grande pour éviter l'échauffement de leur point de jonction froide avec le fil de fer pendant le temps très court de l'essai. Avant l'essai, l'échantillon était refroidi entièrement dans l'eau de la ville à 11° .

La résistance du circuit en laiton a été mesurée au point de Thomson ($0,75$ ohms). La résistance du circuit : acier, mercure, pièce, a été négligée. La température de la boîte de connexion froide s'est maintenue pendant tous les essais entre 14° et 20° .

Pour les déterminations effectuées à 225° , il a fallu prendre des précautions de ventilation, pour éviter d'incommoder l'opérateur par les vapeurs de mercure décelées par une abondante condensation de ce métal sur toutes les surfaces voisines de la cuve à mercure.

Le galvanomètre Cambridge a été étalonné à trois reprises pendant la série d'expériences. Les étalonnages différaient assez peu pour qu'on puisse utiliser la même courbe d'étalonnage, les erreurs de calcul, de ce fait, sont inférieures à 2 pour 1.000 .

Le signe de polarité des alliages, dans le tableau, est celui qui a été adopté jusqu'ici, positif quand le courant va du métal de comparaison au métal étudié, à travers la soudure chaude.

Une première série d'essais a été exécutée sur trois lots d'aciers au nickel recuits, de teneurs en carbone différentes. Le recuit a été effectué à 950° en vase clos. Durée de séjour dans le four : 7 h. $3/4$, refroidissement en boîte. Le bain de mercure était porté successivement à 75° , 120° et 225° .

Le tableau résume les analyses et les forces thermo-électriques calculées.

Ces résultats ont permis de tracer :

1° Les courbes figures 44, 45 et 46 donnant la valeur des forces électromotrices de ces aciers entre 11° et 225° . On voit que les courbes sont sensiblement rectilignes jusqu'à 120° .

2° Les courbes figure 47 isothermes thermo-électriques de 75° , 120° et 225° pour les aciers au nickel, en fonction de la teneur en nickel (en abscisses) et de la teneur en carbone. Ces courbes ont la même allure générale que celles de MM. Dupuy et Portevin.

On peut faire, au sujet de ces courbes, les constatations suivantes :

a) De 0 à 6 % de nickel, la force thermo-électrique est peu influencée par la teneur en carbone.

b) Après un maximum (valeur absolue) de position et de valeur variable suivant la température et

la teneur en carbone, la force thermo-électromotrice tombe brusquement pour atteindre vers 30 % de nickel, une valeur à peu près constante (pour une tem-

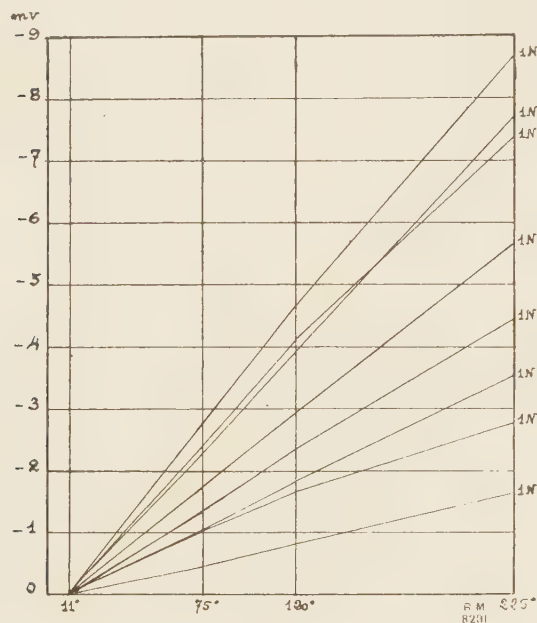


Fig. 44.

pérature donnée) quelle que soit la teneur en carbone.

c) Le carbone tend à abaisser la valeur du maximum et à le déplacer vers les plus faibles teneurs en nickel.

Il est intéressant de comparer ces résultats au

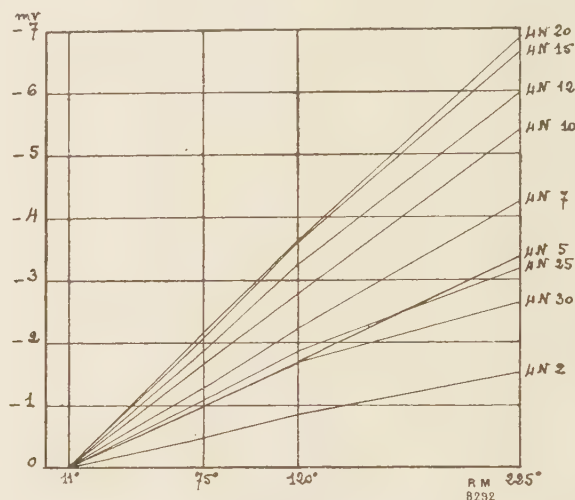


Fig. 45.

Tableau des forces électromotrices des aciers au nickel, recuits, par rapport au fer.
Température de la soudure froide : 11°.

Marque	Analyse						Forces électromotrices à :		
	C	Si	P	S	Mn	Ni	75°	120°	225°
1N 2	0,07	0,07	traces	0,006	0,02	2,25	-0,468	-0,811	-1,626
1N 5	0,12	0,05	—	0,004	0,01	5,23	-1,034	-1,810	-3,530
1N 7	0,12	0,05	—	0,005	0,12	7,13	-1,327	-2,320	-4,418
1N 10	0,13	0,10	—	0,005	traces	10,10	-1,715	-2,920	-5,623
1N 15	0,11	0,02	—	0,004	—	15,17	-2,264	-3,890	-7,361
1N 20	0,18	0,02	—	0,004	—	20,49	-2,715	-4,611	-8,645
1N 25	0,16	0,04	—	0,007	—	25,85	-2,391	-4,084	-7,306
1N 30	0,12	0,03	—	traces	—	30,00	-1,019	-1,676	-2,782
4N 2	0,21	0,03	traces	traces	0,02	1,97	-0,475	-0,857	-1,563
4N 5	0,20	0,04	—	0,03	0,02	4,20	-0,992	-1,642	-3,308
4N 7	0,23	0,08	—	traces	0,05	7,59	-1,267	-2,213	-4,227
4N 10	0,21	0,01	—	traces	0,02	9,79	-1,645	-2,797	-5,385
4N 12	0,22	0,01	—	0,002	0,02	12,29	-1,857	-3,237	-5,960
4N 15	0,23	0,05	—	0,002	traces	15,04	-2,046	-3,580	-6,603
4N 20	0,23	traces	—	0,003	0,02	20,01	-2,127	-3,611	-6,835
4N 25	0,23	0,08	—	0,003	0,02	25,06	-1,092	-1,861	-3,191
4N 30	0,19	0,03	—	0,002	0,02	27,87	-0,995	-1,676	-2,658
9N 2	0,80	0,10	traces	0,005	0,10	2,20	-0,567	-0,988	-1,808
9N 5	0,78	0,08	—	0,004	0,09	4,90	-1,028	-1,783	-3,294
9N 7	0,81	0,10	—	0,003	0,12	7,09	-1,257	-2,170	-4,134
9N 10	1,05	traces	—	0,004	0,10	9,79	-1,476	-2,570	-4,692
9N 12	0,76	0,09	—	0,004	0,09	12,27	-1,492	-2,638	-4,700
9N 15	0,80	0,09	—	0,007	0,06	15,04	-1,491	-2,631	-4,766
9N 20	0,80	0,09	—	0,003	0,02	20,01	-1,324	-2,197	-3,862
9N 25	0,79	traces	—	0,002	0,07	25,06	-1,153	-1,721	-2,911
9N 30	0,81	0,14	—	0,004	0,03	29,96	-1,008	-1,661	-2,692

diagramme classique des aciers au nickel recuits établis par M. L. Guillet (fig. 48). La confrontation conduit aux constatations suivantes :

a) Les maxima des isothermes (fig. 47) de 225° se placent sur le diagramme de M. L. Guillet, sui-

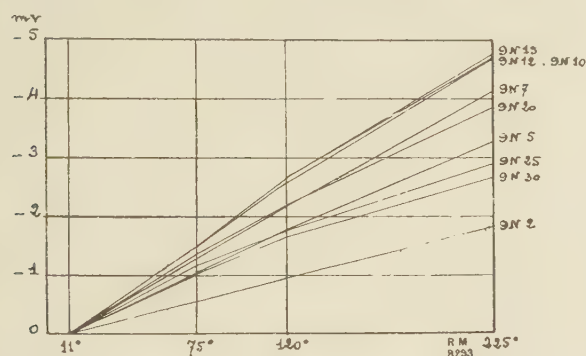


Fig. 46.

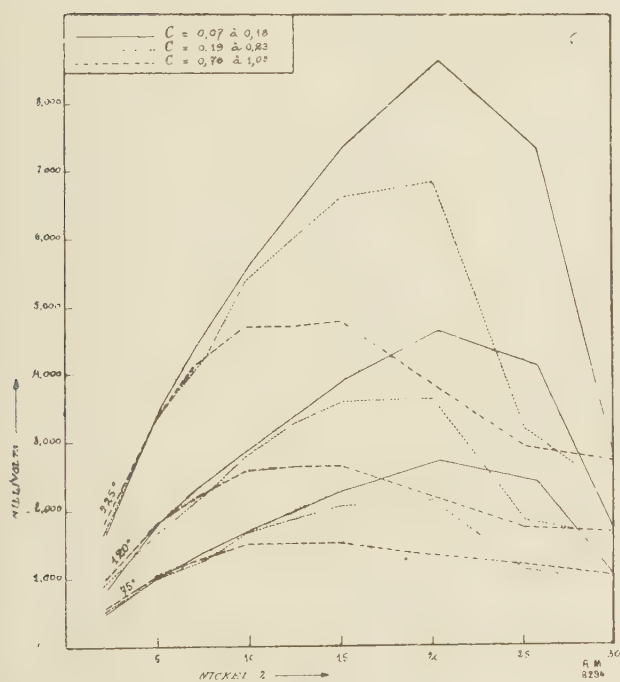


Fig. 47.

vant une droite qui rejoint le point de concours des droites limitant les divers domaines du diagramme.

b) Si l'on porte sur le diagramme de M. L. Guillet, les points à partir desquels la chute des mêmes isothermes devient très rapide, on trouve, pour la

première ($C=0,07$ à $0,18$) et la dernière ($C=0,76$ à $1,05$) séries, deux points marqués par des X, très voisins de la ligne délimitant le domaine des aciers austénitiques. La coïncidence est moins bonne, à première vue, pour la deuxième série, mais il est possible que l'écart de composition entre $Ni=20\%$ et $Ni=25,06\%$ soit trop grand et que le point de début de chute abrupte de la courbe doive être situé vers 24% de nickel.

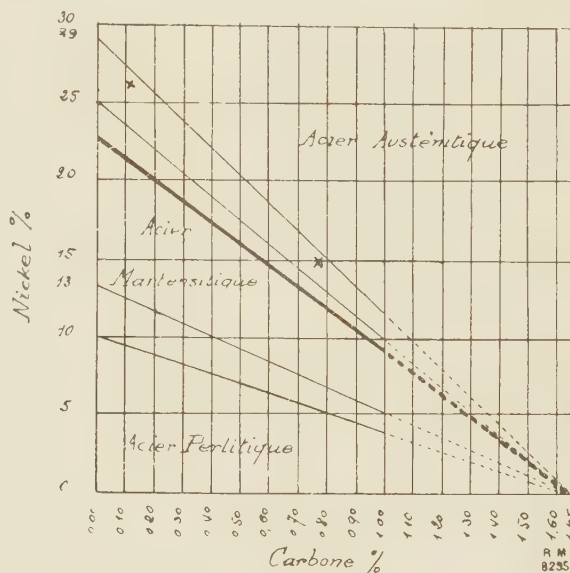


Fig. 48.

c) Le passage du domaine des aciers perlitiques aux aciers martensitiques (9 à 12 % de nickel pour les aciers de la première série) n'est indiqué par aucun point remarquable sur les courbes isothermes.

Le tableau suivant donne le résultat des mêmes essais effectués sur divers aciers recuits dans les mêmes conditions que les aciers au nickel précédents.

Les courbes figures 49 à 54 ont été tracées d'après ce tableau.

Enfin, divers alliages ont été examinés de même, en utilisant comme métal de comparaison, le fil d'acier précédent ou un fil de cuivre ou un fil d'aluminium recuit.

Tous les échantillons avaient été préalablement

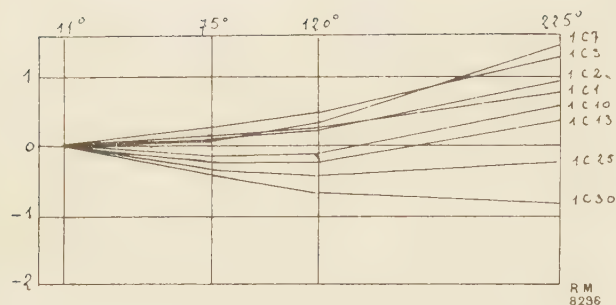


Fig. 49.

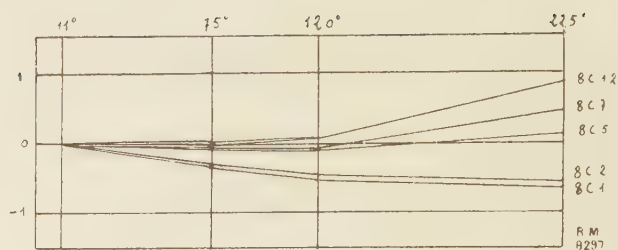


Fig. 50.

Tableau de la force thermo-électromotrice d'aciers spéciaux recuits, par rapport au fer.
Température de la soudure froide 11°

	Marque	Analyse						Forces électromotrices à		
		C	Si	P	S	Mn	Cr	75°	120°	225°
Aciers au chrome	1 C 1	0,06	0,70	0,016	traces	traces	1,20	+ 0,160	+ 0,243	+ 0,719
	1 C 2	0,17	0,12	0,015	—	0,08	3,12	+ 0,128	+ 0,202	+ 0,919
	1 C 3	0,28	0,05	0,010	—	0,15	2,70	+ 0,218	+ 0,401	+ 1,284
	1 C 7	0,07	0,12	0,010	0,014	traces	7,80	+ 0,068	+ 0,248	+ 1,365
	1 C 10	0,21	0,35	0,010	traces	—	0,80	— 0,144	— 0,106	+ 0,508
	1 C 12	0,14	0,21	0,016	0,015	—	13,60	— 0,250	0,221	+ 0,322
	1 C 25	0,24	0,26	0,022	0,013	0,10	25,30	— 0,344	— 0,415	— 0,246
	1 C 30	0,46	0,37	0,024	0,006	traces	31,70	— 0,468	— 0,716	— 0,821
	8 C 1	0,97	0,22	0,013	0,016	0,24	0,00	— 0,312	— 0,514	0,678
	8 C 2	0,89	0,28	0,020	0,033	0,10	2,10	— 0,308	— 0,461	— 0,588
	8 C 5	0,79	0,42	0,016	0,023	traces	4,60	— 0,100	— 0,109	+ 0,111
	8 C 7	0,84	0,41	0,018	0,031	0,05	7,30	— 0,107	0,111	+ 0,466
	8 C 12	0,96	0,41	0,013	0,047	0,05	11,50	— 0,059	+ 0,013	+ 0,816
Aciers au tungstène	1 T 2	0,11	0,04	0,010	0,008	traces	1,75	— 0,153	— 0,218	— 0,234
	8 T 0,5	0,86	0,04	0,012	0,033	0,03	0,40	— 0,183	0,835	— 1,269
	8 T 2	0,66	0,12	0,015	0,023	0,05	0,95	— 0,268	— 0,733	— 1,108
	8 T 15	0,71	0,12	0,015	0,023	traces	14,70	— 0,274	— 0,875	1,694
Aciers au manganèse										
Aciers au manganèse	8 M 1	0,84	0,57	0,024	0,015		1,03	— 0,638	1,090	— 1,834
	8 M 12	0,96	0,87	0,011	0,013		12,10	1,188	2,001	— 3,569
Aciers au molybdène										
Aciers au molybdène	1 Mo 05	0,10	0,12	0,018	0,009	0,07	0,45	+ 0,023	+ 0,084	+ 0,311
	1 Mo 1	0,16	0,11	0,018	0,032	0,10	1,00	+ 0,068	+ 0,156	+ 0,446
	1 Mo 2	0,14	0,13	0,021	0,009	0,17	2,20	+ 0,040	+ 0,092	+ 0,379
	1 Mo 5	0,29	0,12	0,026	0,039	0,50	4,50	0,195	— 0,301	— 0,548
	8 Mo 05	0,78	0,21	0,021	0,032	0,26	0,50	0,204	— 0,486	— 0,612
	8 Mo 1	0,81	0,02	0,040	0,018	0,10	1,20	— 0,268	— 0,410	— 0,483
	8 Mo 5							0,612	1,053	— 1,815
Aciers à l'aluminium	1 A 7	0,08	0,12	0,020	0,017	0,05	7,20	— 1,768	— 3,143	— 6,124
	8 A 5	0,81	0,22	0,024	0,024	—	4,0	— 1,342	— 2,348	— 4,526
	8 A 7	0,66	0,26	0,025	0,050	—	7,0	— 1,571	— 2,763	— 5,264
	8 A 15	0,86	0,23	0,032	0,018	—	14,9	1,386	— 2,520	— 4,570
Aciers au silicium										
Aciers au silicium	1 S 05	0,21	0,41	0,117	0,061	0,72	—	0,433	— 0,830	— 1,329
	1 S 3	0,28	2,36	0,034	0,009	0,38	—	— 1,120	— 1,980	3,656
	8 S 2	0,83	2,15	0,021	0,017	0,41	—	1,067	1,843	— 3,444

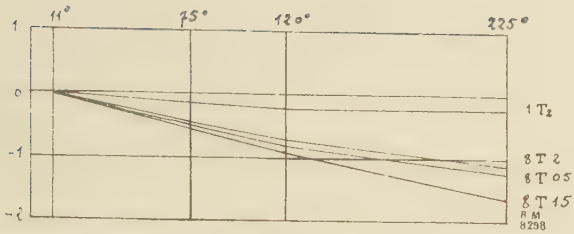


Fig. 51.

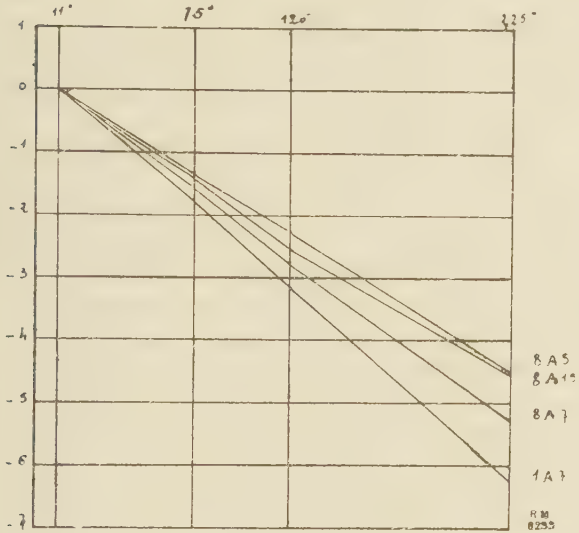


Fig. 52.

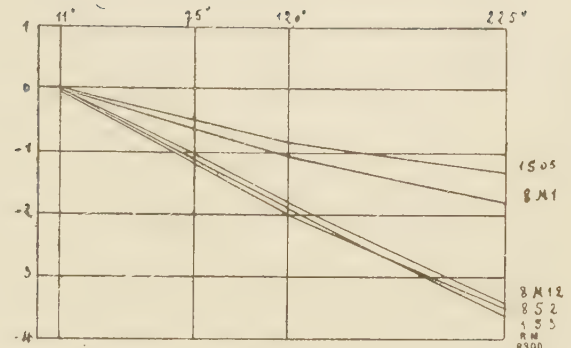


Fig. 53.

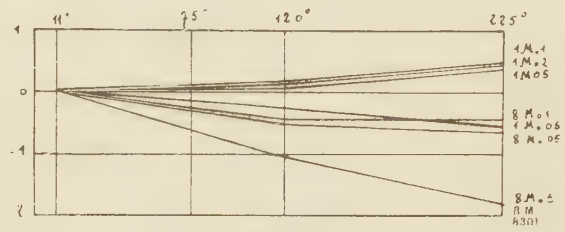


Fig. 54.

400°, au bain de sels, pendant 40 minutes. La détermination de la f. é. m. a été faite à 120° seulement.

Ces mesures ne sont pas susceptibles d'une très grande précision en raison de la grande conductibilité calorifique de ces alliages. Deux inconvénients en résultent :

Tableau de la force thermo-électromotrice à 120°.
Soudure froide à 11°.

Marque des échantillons	Compositions chimiques										par rapport à :		
	Cu	Ni	Al	Mn	Fe	Si	Mg	Zn	Sn	Pb	Cu 99,87 % mv.	Acier extra- doux C=0,09 mv.	Alumi- nium Fe=0,24 Si=0,25 mv.
1126	99,93										-0,213	-1,303	—
1324	90,6										-0,193	-1,206	—
67-33	68,45							9,3	0,40		-0,403	-1,506	—
1327	61,6				0,11			30,4	0,16	0,79	-0,332	-1,396	—
1816	90				0,03			37,9	9,41	0,17	-0,236	-1,319	—
84-16	80,98							0,51	17,49		-0,238	-1,319	—
9277-A	56,07	6,07			0,50				0,17		-1,086	-2,209	—
9277-B	45,75	10,22			0,50			39,97	0,15		-1,273	-2,408	—
1243	54,12	19,74			0,36			41,19	traces	2221	-1,499	-2,666	—
B.A	90,13		9,17	1,14	0,10			25,45		0,00	-0,340	-1,413	—
Constantan	58,99	39,54	—		0,30	—	—			0,16	—	-5,752	—
A.I	98,66			0,31	0,72	0,62					—	-1,501	+0,020
Duralumin	3,83		95,92		0,61	0,46	0,77				—	-1,542	0,000
Alpax			87			12,80					—	-1,535	-0,048
1077 AS	11,95		88								—	-1,535	-0,035

1° Il faut un temps assez long : 15 à 30 secondes pour que l'extrémité de l'échantillon plongé dans le bain prenne la température de celui-ci.

2° Si l'éprouvette n'est pas exagérément longue, la jonction froide s'échauffe avant que le régime indiqué en 1° s'établisse et l'élongation du galvanomètre décroît assez rapidement de ce fait.

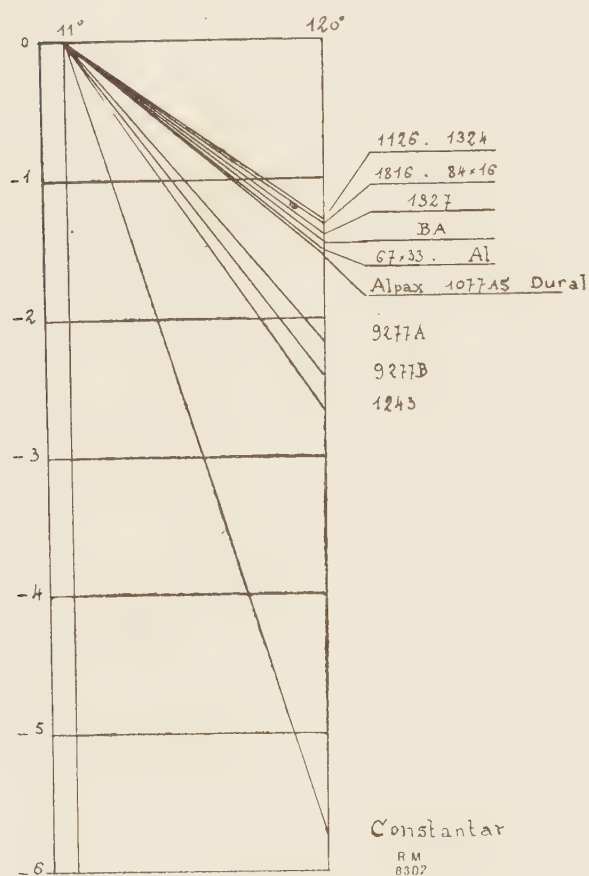


Fig. 55.

C'est certainement à des phénomènes de ce genre qu'il faut attribuer les discordances entre les divers résultats figurant dans ce tableau. En effet, la différence entre les forces électromotrices enregistrées avec deux alliages quelconques, devrait être la même, rapportée au fer ou au cuivre. Il n'en est pas rigoureusement ainsi.

Dans la figure 55, j'ai indiqué les forces électromotrices de tous ces alliages, rapportées au fer.

On voit que :

1° Presque tous les alliages de cuivre et d'aluminium examinés et choisis parmi les alliages industriels les plus divers, donnent, par rapport au fer, des forces électromotrices comprises entre 1.244 et 1.441 mv. Cet intervalle est donc très étroit : la thermo-électricité ne permet pas de les distinguer les uns des autres.

2° Seuls, font exception à la règle précédente, les trois alliages 9.277 A, 9.277 B et 1.243, qui sont trois laitons au nickel.

La thermo-électricité sous la forme indiquée, pourrait donc rendre quelques services pour déceler le nickel dans les laitons.

Le même dispositif a été utilisé à la Section Technique de l'Artillerie, par M. le Capitaine Nicolau, qui, après avoir montré que l'appareil décelait le phénomène d'hypertrempe des aciers, a, dans une note récente, précisé les conditions d'emploi de la méthode et les précautions à prendre pour l'emploi du dispositif, non plus à l'atelier, mais au laboratoire.

Je résume, ci-après, les travaux du Capitaine Nicolau.

I. — INFLUENCE DE LA TREMPE ET DU REVENU SUR LA FORCE ÉLECTROMOTRICE THERMO-ÉLECTRIQUE DES ACIERS ORDINAIRES.

La force thermo-électromotrice est déterminée à 120°, par rapport au fer pur.

La dureté Brinell est déterminée sous charge de 3.000 kilos avec bille de 10 mm.

Les aciers ont subi le traitement suivant :

1° Recuit à 950° ;

2° Trempe à l'eau à 20° après chauffage à 20° au-dessus du point de transformation ;

3° Trempe à l'huile ;

4° Trempe à l'eau et revenu à 100°, 175°, 240°, 400°, 800°. Les durées de revenu ne sont pas indiquées.

Pour les quatre aciers étudiés (extra-doux ; demi-doux ; demi-dur et dur), la force électromotrice à 120° est représentée, en fonction de la température de revenu, par deux droites, sans raccordement (fig. 56) dont le point d'intersection correspond au

changement des courbes de dureté vers 250-300°.

Le segment de droite relatif aux températures de revenu les plus basses, correspond sans doute à la présence de l'austénite d'hypertrempe. Ce fait s'explique si l'on se rapporte aux courbes φ des aciers, étant donné la grande variation du pouvoir thermo-électrique quand on passe de l'état α à l'état γ .

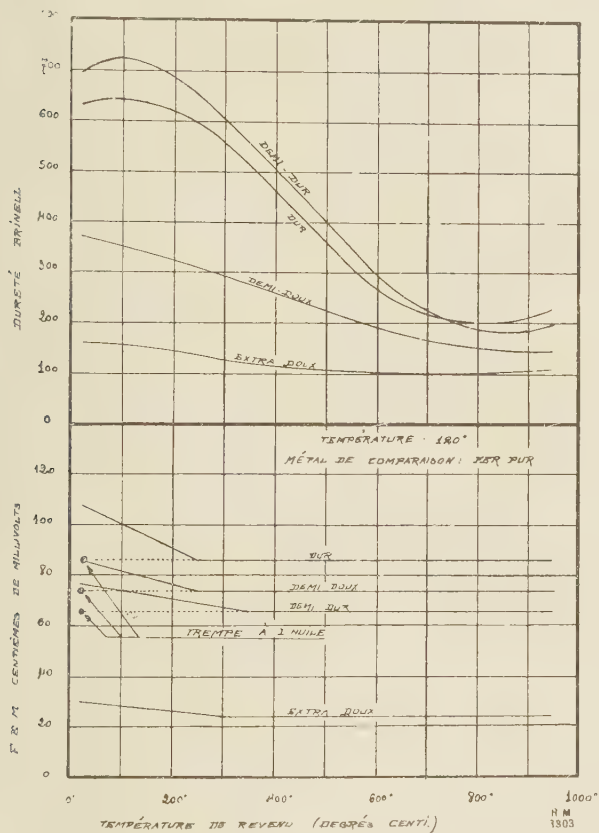


Fig. 56.

Campbell avait trouvé des résultats analogues sur une série d'aciers de 0,04 % à 1,25 % de carbone trempés un peu au-dessus de 900° et revenus à des températures croissantes.

II. — CAUSES D'ERREUR. — PRÉCISION DE LA MÉTHODE. — INFLUENCE DE L'ÉCROUISSAGE, DES TRAITEMENTS THERMIQUES ET DE LA COMPOSITION CHIMIQUE.

Indépendamment des causes d'erreurs dues au

millivoltmètre, M. le Capitaine Nicolau désigne en particulier :

Les dimensions trop faibles de la pièce, amenant une résistance notable du circuit ou une élévation de la connexion froide de la pièce.

L'expérience a montré qu'il suffisait de refroidir par la circulation d'eau de ville, la connexion froide, pour avoir, en tous temps, des résultats comparables.

Les crasses du mercure (1/100 mv.).

L'agitation : si on cesse d'agiter, la déviation du millivoltmètre augmente de quelques centièmes de millivolts.

La propreté de l'échantillon (la « calamine »

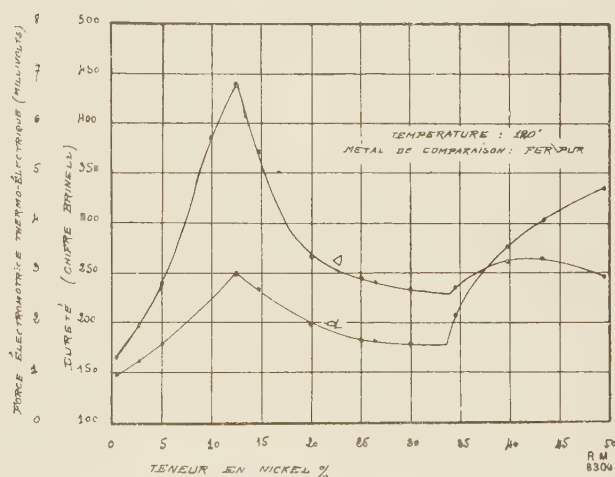


Fig. 57.

augmente considérablement la force thermo-électromotrice). Exemple : 0,36 mv. à 1,25 mv.

Le changement de position de l'échantillon.

Les erreurs expérimentales (sans compter les erreurs dues au dispositif proprement dit) peuvent être couramment de 0,4 mv. Un opérateur très soigneux les réduira à 0,2 mv.

L'écrouissage est sans action sensible sur les mesures effectuées sur les aciers.

Le traitement thermique a une influence sur les aciers en cas d'hypertrempe.

La composition chimique a une influence très notable. Exemple : aciers au nickel.

Burgess et Sale (1) avaient également proposé une méthode thermo-électrique pour déceler les impuretés des creusets de platine, en appliquant deux fils de platine pur en deux points opposés du creu-

set et en chauffant l'un de ces points. Les deux fils étant réunis, d'autre part, aux bornes d'un galvanomètre, un courant passe dans ce galvanomètre si le platine du creuset n'est pas pur.

CHAPITRE IV

UTILISATION DE LA FORCE THERMO-ÉLECTROMOTRICE POUR LA MESURE DU DEGRÉ D'ÉCROUISSAGE.

L'industrie utilise certains alliages, cuivre, laitons, aciers, etc., sous forme de fils amenés par étirage à froid à un degré voulu d'écouissage, soit en vue de donner à ces métaux, une résistance mécanique déterminée, en service, soit pour faciliter l'usinage.

La détermination de ce degré d'écouissage est difficile. J'ai voulu me rendre compte s'il n'était pas possible d'utiliser dans ce but les phénomènes thermo-électriques.

Je me suis inspiré, à ce point de vue, de la méthode utilisée par M. H. Le Chatelier (2) pour contrôler l'homogénéité des fils pour couples. Le fil étudié est tendu entre deux bornes, et ses extrémités reliées aux bornes d'un galvanomètre. On déplace, à vitesse constante, le long du fil, un petit four électrique à résistance constitué par un fil de platine enroulé sur un tube de silice de 5 mm. de diamètre intérieur et de 30 mm. de long ; le tout calorifugé extérieurement.

Un couple dont la soudure chaude est placée à l'intérieur du tube du four, indique la température maxima à laquelle le fil est porté pendant son passage à travers le four. Si un courant est décelé par le galvanomètre, il peut être dû :

1° A un gradient de température dissymétrique par rapport au point le plus chauffé du fil (effet Bénédicks).

2° A une hétérogénéité chimique du fil, celui-ci

étant constitué par une chaîne d'alliages de composition voisine. C'est le cas envisagé par M. H. Le Chatelier et par M. Chevenard pour vérifier l'homogénéité des fils étudiés.

3° Au fait que le métal du fil possède un ou plusieurs points de transformation imparfaitement réversibles entre la température des jonctions froides et la température maxima réalisée dans le four. C'est le cas signalé par M. Benedicks et par M. Consiglière.

4° A une transformation irréversible consécutive au chauffage, telle que trempe ou perte d'écouissage. Dans ces trois derniers cas, il y a dissymétrie, à la fois, dans la répartition des températures et dans l'état physique du métal.

Si l'on opère sur un fil écroui, les phénomènes 1° et 4° doivent se superposer.

J'ai effectué l'essai sur un fil de cuivre, un fil de laiton α et un fil de laiton $\alpha + \beta$ ayant les compositions suivantes :

	Cu	Zn	Fe	Pb	Ni
Fil de cuivre.....	99.93	—	—	—	—
Fil de laiton α	67.92	31.86	traces	0.13	0.00
Fil de laiton $\alpha + \beta$.	60,27	39.52	0.13	traces	0.00

Le fil de cuivre de 3 mm. de diamètre primitif avait été recuit, puis écroui au laminoir à toles de façon à réduire son épaisseur à 2 mm. 09, puis à 2 mm. 03.

Les extrémités des fils étaient réunies aux bornes d'un millivoltmètre. Le fil passait dans un petit four électrique, froid au début de l'essai, que l'on mon-

(1) Bureau of Standards (1915).

(2) H. Le Chatelier. La mesure des températures élevées par les couples thermo-électriques. Journal de Physique. Deuxième série, t. VI, p. 23, 1887.

taient ensuite à la température désirée, puis que l'on déplaçait le long du fil à raison de 1 mm. par seconde (5 mm. toutes les 5 secondes).

La température réalisée dans le cas du cuivre, température mesurée par un couple thermo-électrique placé dans le four, était de 560°.

La force thermo-électromotrice produite a été inférieure à 0,01 millivolt, dans le cas du cuivre recuit aussi bien qu'écroui. Cette valeur est de l'ordre des erreurs d'expériences.

Dans le cas du laiton α , on est parti d'un fil recuit de 1 mm. 5 de diamètre que l'on a écroui au laminoir à toles de façon à réduire son épaisseur à : 1,40, 1,21, 0,82, 0,76, 0,55 et 0,37 mm. Pour le reste, même mode opératoire que ci-dessus. On a enregistré les forces électromotrices suivantes : température du four : 650°.

commerciales dur et quart dur. On a trouvé pour une température du four de 655° :

	Recuit	Quart dur	Dur
Origine du déplacement	0.000	-0.02	0.000
Au bout de 1 min.	-0.005	0.000	0.115
— 1 — 30 sec.	-0.005	0.005	0.115
— 2 —	-0.01	0.010	0.115
— 3 —	-0.005	0.015	0.115
— 5 —	-0.005	0.015	0.115
Arrêt du déplacement	—	0.015	0.115
Au bout de 3 min.	—	0.0125	0.110
— 5 —	—	0.0125	0.105
— 10 —	—	0.0125	0.105

Ces divers résultats sont représentés graphiquement par les figures 58 et 59.

M. Campbell a déterminé l'effet de l'écrouissage sur la force thermo-électromotrice du fer pur, dont la

	1.5 non écroui	Épaisseur du fil écroui					
		1.4	1.21	0.82	0.76	0.55	0.37
	mv	mv	mv	mv	mv	mv	mv
Origine du déplacement	-0.005	0.000	0.000	0.000	-0.035	-0.020	0.045
au bout de 1 minute	-0.010	0.000	0.080	0.105	0.135	0.160	0.225
— 1 — 30 secondes ...	-0.010	-0.005	0.105	0.120	0.145	0.190	0.275
— 2 —	+0.005	-0.010	0.110	0.125	0.145	0.210	0.295
— 2 — 30 secondes ...	-0.005	-0.010	0.115	0.125	0.145	0.210	0.300
— 3 —	-0.025	0.000	0.120	0.130	0.145	0.215	0.305
— 3 — 30 secondes ...	-0.020	-0.010	0.120	0.135	—	0.215	0.305
— 4 minutes	-0.010	0.000	0.120	0.135	—	—	0.305
Arrêt du déplacement	-0.010	—	0.120	0.135	0.145	0.215	0.305
au bout de 30 secondes ...	—	—	—	—	0.130	0.205	—
— 1 minute	—	—	—	—	—	—	—
— 1 — 30 secondes ...	—	—	0.100	—	0.130	—	0.230
— 2 —	—	—	0.095	—	—	—	0.215
— 2 — 30 secondes ...	—	—	0.090	—	0.125	0.175	0.210
— 3 —	—	—	0.090	—	0.125	0.175	0.205
— 3 — 30 secondes ...	—	—	0.090	—	0.125	0.175	0.205

On voit sur ce tableau, qu'après un déplacement suffisant pour l'établissement d'un état de régime, la déviation atteint une valeur constante appréciable quand l'écrouissage est suffisant. De plus, si on arrête le mouvement du four, un nouveau régime s'établit bientôt, régime qui tient non plus à la dissymétrie des températures de chaque côté du four, mais à la dissymétrie de l'état d'écrouissage.

Dans le cas du laiton $\alpha + \beta$, on a utilisé des fils de même diamètre (1,5 mm.) pris dans le même lingot et étiré à l'atelier suivant les désignations

dureté Brinell était passée, par forgeage à froid, de 76 (état recuit) à 230 (à l'état écroui). La mesure était opérée par la méthode directe, en mettant en opposition l'échantillon écroui avec le même échantillon recuit.

La force électromotrice était inférieure à 10 microvolts pour une différence de 100° entre les deux soudures.

Il était à prévoir que la méthode du déplacement de la partie chauffée ne serait pas assez sensible pour le cas du fer, car la force thermo-électromo-

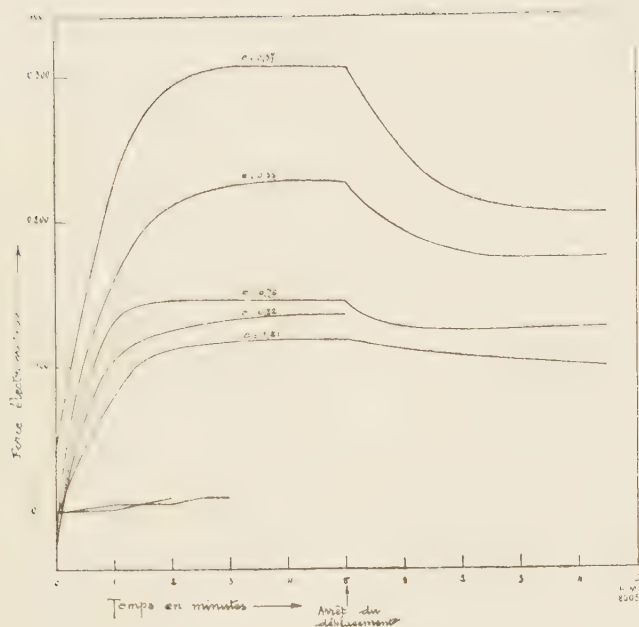


Fig. 59. Laiton $\alpha + \beta$.

trice mise en jeu dans le cas du laiton 67×33 (cas le plus favorable examiné) est de $134,3 \mu v$ (d'après les courbes directes VII et VIII, figure 95).

J'ai fait l'expérience sur un fil de fer électrolytique refondu et écroui de 2 mm. de diamètre ayant la composition :

C (par micrographie) $< 0,10$; Si = 0,07 ; Mn = 0,02.

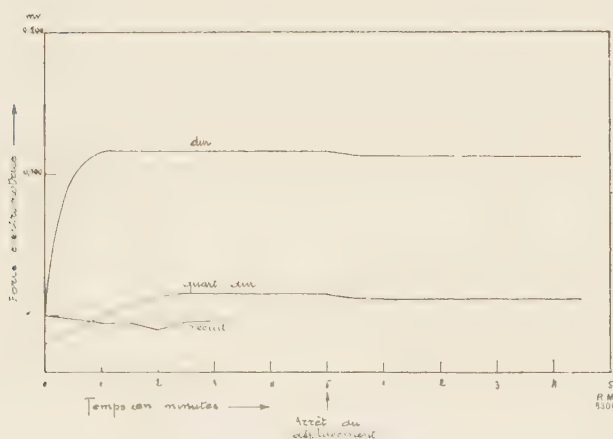


Fig. 58. — Laiton α .

La valeur de l'écrouissage résulte des essais mécaniques suivants :

	Ecroui		Chauffé à $650-675^\circ$ sur sole 30 min.
	Avant l'essai thermo électrique	Après l'essai thermo électrique	
Charge de rupture kgs/mm ²	56,9	32,2 31,6	31,6 31,6
Allongement %.	12,8	32,1 42,8	46,4 42,8

J'ai cherché à réaliser à l'intérieur du four au repos, une température de 620° environ, inférieure, par conséquent, à celle du point de transformation le plus bas du fer.

La température s'abaissait à 575° à l'intérieur du four, par suite du déplacement le long du fil froid.

Voici les forces électromotrices mesurées :

Origine du déplacement	0 000	Au bout de :	
Au bout de :		4 min. 30 sec.	0,037
1 min.	0,000	5 —	0,040
1 — 30 sec.	0,002	5 — 30 sec.	0,041
2 —	0,010	6 —	0,041
2 — 30 sec.	0,015	6 — 30 sec.	0,042
3 —	0,021	7 —	0,042
3 — 30 sec.	0,028	7 — 30 sec.	0,042
4 —	0,032	7 —	0,042
		Arrêt du déplacement.	

Le déplacement du fil étant arrêté, la force électromotrice garde la valeur 0,042.

La force électromotrice obtenue par ce procédé est trop faible pour une utilisation pratique en vue de la mesure du degré d'écrouissage.

Les essais mécaniques dont les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous montrent que le passage dans le four a eu pour effet de détruire l'écrouissage.

Le même essai a été exécuté de façon identique sur des fils d'aluminium de 4,3 mm. et de 2,5 mm. provenant du même lingot (Fe = 0,42 ; Si = 0,31).

Les fils avaient été amenés, par étirage, au même degré d'écrouissage se traduisent par les propriétés mécaniques figurant au tableau.

Le four mobile était de dimensions plus grandes que le précédent, en raison du diamètre du fil. Sa longueur était de 120 mm. et le diamètre intérieur du tube avait 10 mm.

On le déplaçait de 1 mm. par seconde (5 mm. toutes les 5 secondes).

	Ecroui				Chauffé	
	Avant l'essai thermo élec- trique		Après l'essai thermo élec- trique		30 min. à 400° au bain de sels.	
Fil de 4,3 mm. :						
Charge de rupture kgs mm ²	15,36	15,18	9,00	8,80	8,90	8,90
Allongement %	9,4	10,9	40,6	43,7	42,2	40,6
Fil de 2,5 mm. :						
Charge de rupture kgs mm ²	15,80	17,00	9,10	9,10	9,10	9,10
Allongement %	11,1	13,9	47,2		36,1	36,1

La température utilisée dans le four, au repos, était de 480°. Elle est montée et s'est maintenue à 520°-530° à partir de la cinquième minute de déplacement. Les résultats des mesures des forces électromotrices figurent au tableau.

La force électromotrice obtenue est donc très faible, presque de l'ordre des erreurs d'expérience.

En résumé, la méthode décrite décèle des forces électromotrices trop faibles pour une utilisation industrielle en vue de la détermination rapide du

degré d'écrouissage d'un laiton. Les laitons voisins de Cu=67 ; Zn=33 donnent les plus fortes varia-

Origine du déplacem ^t	mv		mv
Au bout de :	0.00		
1 min.	0.02	Au bout de :	
1 — 30 sec.	0.03	5 min. 30 sec.	0.03
2 — 0.03		6 — 0.02	
2 — 30 sec.	0.035	6 — 30 sec.	0.02
3 — 0.04		7 — 0.02	
3 — 30 sec.	0.035	Arrêt du déplacement	
4 — 0.03		Au bout de :	
4 — 30 sec.	0.03	30 sec.	0.015
5 — 0.02		1 min.	0.01
		1 — 30 sec.	0.00
		2 — 0.00	
		2 — 30 sec.	0.00

tions après écrouissage. On sait qu'il en est de même pour d'autres propriétés telles que la résistance électrique (1).

Pour une détermination pratique du degré d'écrouissage, il serait d'ailleurs plus indiqué d'utiliser une méthode n'entraînant pas, du fait de son emploi même (élévation de température), la destruction de la propriété que l'on veut mesurer. Des méthodes basées sur la comparaison de la force électromotrice de dissolution, à la température ordinaire, auraient plus de chances de succès.

(1) L. Guillet et M. Ballay. Comptes rendus, t. CLXXVI, page 1800.

QUATRIEME PARTIE

COURBES $E = f(t)$

CORRESPONDANCE ENTRE LA THÉORIE CLASSIQUE DE THOMSON ET LES COURBES OBTENUES PRATIQUEMENT.

Dans les pages précédentes, je me suis constamment servi, pour interpréter les variations de la force thermo-électromotrice, d'un mode de raisonnement qui semble ne pas avoir, jusqu'à ce jour, retenu l'attention des auteurs des mémoires antérieurs, du moins je n'en ai trouvé nulle trace dans la littérature du sujet. Cette façon d'interpréter les courbes de variation de la force thermo-électromotrice n'est qu'une extension de la théorie classique de Thomson au cas où les conducteurs constituant le couple thermo-électrique, sont susceptibles de transformations physico-chimiques en fonction de la température.

Si quelques recherches expérimentales ont été conduites dans le but de déduire le pouvoir thermo-électrique des courbes $E = f(t)$ pour quelques alliages (Belloc, Burgess et Scott, Chevenard...) il ne semble pas qu'on se soit préoccupé de chercher systématiquement une relation entre la forme générale de ces courbes $E = f(t)$ et la nature des transformations physico-chimiques subies par les corps au cours du chauffage et du refroidissement de la soudure chaude.

Sauf le cas où l'on se propose uniquement de mesurer des températures au moyen des couples thermo-électriques, ou de tout autre procédé, on cherche en général, lors de l'enregistrement de la variation, en fonction de la température, d'une grandeur phy-

sique relative à un métal ou un alliage, à définir pour chaque température, un nombre caractéristique de cette température ; celle de la soudure chaude, dans le cas actuel. Or, une opinion paraissant généralement admise — à l'état de notion assez vague, il est vrai — était que la courbe $E = f(t)$ ne permettait pas de mesurer, pour une température donnée (celle de la soudure chaude) une valeur intrinsèque de la force thermo-électromotrice parce que la force électromotrice mesurée dans le circuit, ne dépendait pas seulement de la température de la soudure chaude, mais était la sommation de toutes les forces électromotrices développées le long du circuit depuis la température de la soudure froide jusqu'à celle de la soudure chaude. On ne se rendait pas bien compte, par conséquent, de ce que représentait la variation de la force électromotrice constatée lors du passage par un point de transformation. Il semblait que la variation de force électromotrice afférente à ce seul point de transformation dut être masquée par les variations de la force électromotrice entre la température de la soudure froide et celle de la transformation considérée ; variations aggravées par la présence possible d'anomalies résultant de la présence de points de transformations entre la température de la soudure froide et la température considérée.

C'est ce point que j'ai cherché à préciser, dans

les pages qui suivent, en me proposant de déterminer les cas où une grandeur physique (le pouvoir thermo-électrique) pouvait ou non être déterminée en chaque point des courbes, indépendamment de la loi de répartition de la température le long du circuit.

La conclusion de cette étude est que, dans certains cas, le pouvoir thermo-électrique peut être défini en fonction de la température de la soudure chaude seule, mais qu'au contraire, dans d'autres cas, fréquemment rencontrés en pratique, le pouvoir thermo-électrique mesuré par la tangente à la courbe $E=f(t)$ en un point, dépend non seulement des cycles thermiques antérieurs décrits par la soudure chaude (ce qui était évident *a priori* et bien connu), mais aussi de la loi de répartition de la température le long du circuit et des cycles de températures antérieurs décrits par les différents points du circuit.

J'ai montré précédemment comment les courbes obtenues par différence de force électromotrice entre les deux extrémités d'un échantillon inégalement chauffé, pouvaient être interprétées en se reportant aux courbes φ .

Dans ce chapitre, je me propose de déterminer la forme théorique des courbes $E=f(t)$ d'échauffement et de refroidissement des métaux et alliages, en application de la théorie classique exposée précédemment. On examinera seulement le cas des transformations dans les métaux solides, c'est-à-dire toujours au-dessous du solidus.

Je prendrai comme métal de comparaison un métal ne subissant pas de transformation dans le domaine de température exploré. Donc, la fonction φ_B sera représentée par une courbe continue que nous supposons pour simplifier être une droite.

D'ailleurs, pour simplifier, je supposerai qu'un métal ou alliage est représenté par une fonction φ linéaire dans les domaines de température où il ne subit pas de transformation. La forme générale des raisonnements n'est pas affectée par cette hypothèse.

Nous supposons en outre, que les phénomènes de transport de chaleur par phénomènes de Thomson, de Peltier et de Benedicks sont négligeables, c'est-à-dire que la répartition de la température

dans le circuit est identique à celle que l'on obtiendrait en portant les soudures chaude et froide aux températures indiquées et en annulant le courant, soit en interrompant le circuit, soit en intercalant une f. é. m. égale et de sens contraire.

Premier cas. — *Le métal ne subit aucune transformation à l'échauffement et au refroidissement.*

La courbe $\varphi_A(t)$ est continue. La courbe E l'est donc aussi et se rapproche plus ou moins d'une parabole suivant que les courbes $\varphi_A(t)$ et $\varphi_B(t)$ sont plus ou moins confondues avec des droites (fig. 60).

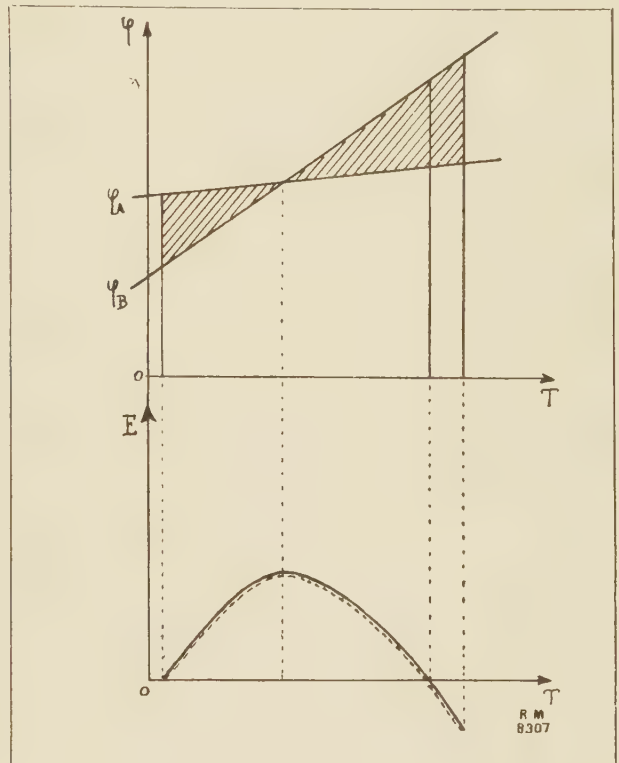


Fig. 60.

Telles sont les courbes relatives à la plupart des métaux purs, et à un grand nombre de solutions solides et de combinaisons.

Deuxième cas. — *Le métal subit une transformation continue.*

Tel est le cas des aciers au carbone entre A_1 et A_3 , des bronzes d'aluminium et des laiton dans le domaine α ou dans le domaine $\alpha + \beta$, etc.

La courbe φ_A est continue, donc aussi la courbe E. Les courbes E suivantes seront généralement formées de portions de courbes de cette catégorie.

Troisième cas. — *Le métal subit une transformation réversible, à température constante.*

On supposera qu'au-dessus et au-dessous de la température T_3 de la transformation réversible, le métal ne subit pas de transformation ou subit des transformations continues étudiées dans le deuxième cas.

Le circuit développé figure 61, représente, en A le métal étudié, en B le métal de comparaison.

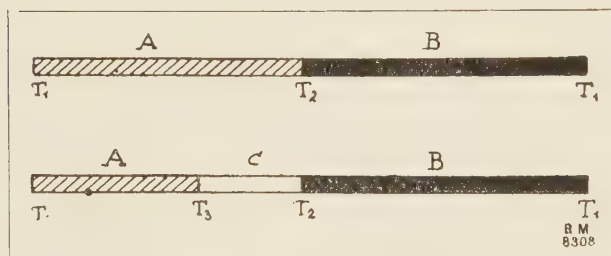


Fig. 61.

Pendant l'échauffement, tant que la soudure chaude T_2 est à une température inférieure au point de transformation T_3 de A, le point figuratif suit la courbe φ_B (courbe des φ), mais au-dessus de la température de transformation, tout se passe comme si on avait intercalé entre A et B un métal C qui n'est autre que A ayant subi la transformation. Plus la température T_2 s'élève, plus la limite entre C et A recule vers la gauche.

Pour une température T_2 quelconque, le diagramme des φ se présente comme sur la figure 62 a et quand T_2 s'élève, la seule modification que subisse le diagramme est un déplacement de l'abscisse T_2 vers la droite. L'abscisse T_3 ne bouge évidemment pas.

La courbe E présente donc une brisure au point M.

En effet, à une température quelconque, E est représenté par :

$$E = \int_1^3 z_A dt + \int_1^2 z_C dt + \int_2^1 z_B dt$$

La tangente à la courbe E est représentée par $\frac{dE}{dt}$.
Immédiatement avant T_3

$$\frac{dE}{dt} = \varphi_A - \varphi_B = mn$$

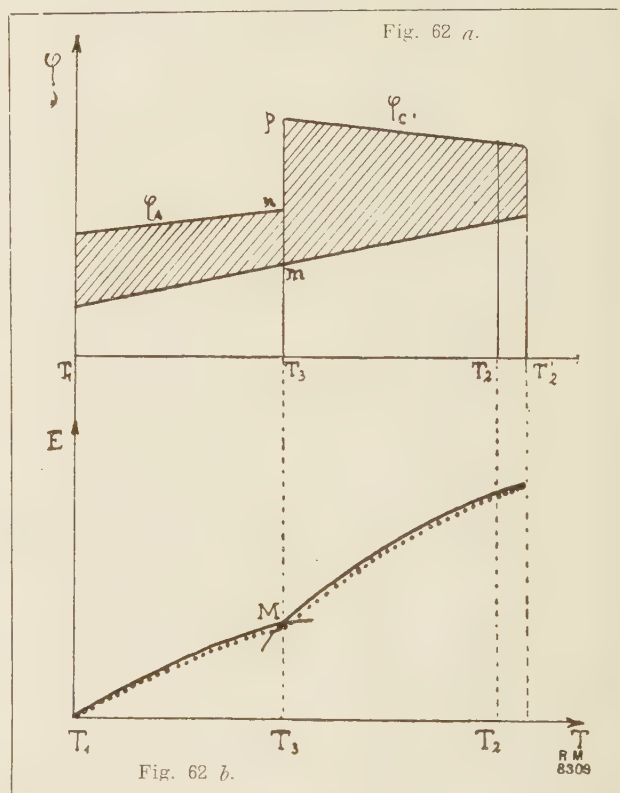


Fig. 62.

alors qu'après T_3

$$\frac{dE}{dt} = z_C - z_B = mp$$

car

$$\int_1^3 \varphi_A$$

est une constante.

Lors du refroidissement, les mêmes phénomènes se reproduisent dans l'ordre inverse. La courbe E se confond avec la courbe d'échauffement.

Cette brisure s'observe dans le nickel à 330° (fig. 89) (Nickel par rapport au platine), les aciers au carbone ($T_3 = 725^\circ$ à l'échauffement ; $T_3 = 700^\circ$ au refroidissement) (fig. 90, acier eutectoïde

par rapport au platine et 91, acier eutectoïde par rapport au fer) dans les bronzes d'aluminium ($T_3 = 580^\circ$) fig. 92 (1), dans les laitons ($T_3 = 480^\circ$) (2), figure 93.

Quatrième cas. — *Le métal subit à l'échauffement une transformation à température constante qu'on ne retrouve pas au refroidissement.*

Pendant l'échauffement, avec transformation, la courbe E a la forme indiquée dans le troisième cas : brisure à la température T_3 . Quand on a atteint la température maximum T de l'expérience, le circuit développé se présente comme suit (fig. 63) :

De T_1 à T_3 , on a le métal A ;

De T_3 à T , on a le métal A transformé en métal C ;

De T à T_1 , on a le métal B.

Pendant le refroidissement, aucune transformation n'est supposée possible. On a donc à considérer le refroidissement pur et simple d'un circuit composé de trois métaux. Or, quand T_2 , température de la soudure chaude, descend au-dessous de T , la température du contact A C descend au-dessous de T_3 et tandis que le segment ab recule vers la gauche suivant la flèche, le segment np recule dans le même sens et l'on voit que l'aire hachurée varie de façon continue. Donc, la courbe de refroidissement E est continue. Elle revient évidemment au point O, car ab recule plus vite que np et ces deux segments se rejoignent à la température T_1 .

Des courbes de ce genre devraient être observées si un acier austénitique à haute teneur en nickel avait été amené par un revenu très prolongé, à l'état sorbitique, puis soumis au traitement ci-dessus (fig. 94) (3), ou si, employant un acier au carbone ordinaire, on enregistrerait la f. é. m. de contact pendant un refroidissement assez rapide pour maintenir le

métal à l'état de solution solide fer γ — carbone. Il s'agit là d'un cas limite jamais réalisé pratiquement.

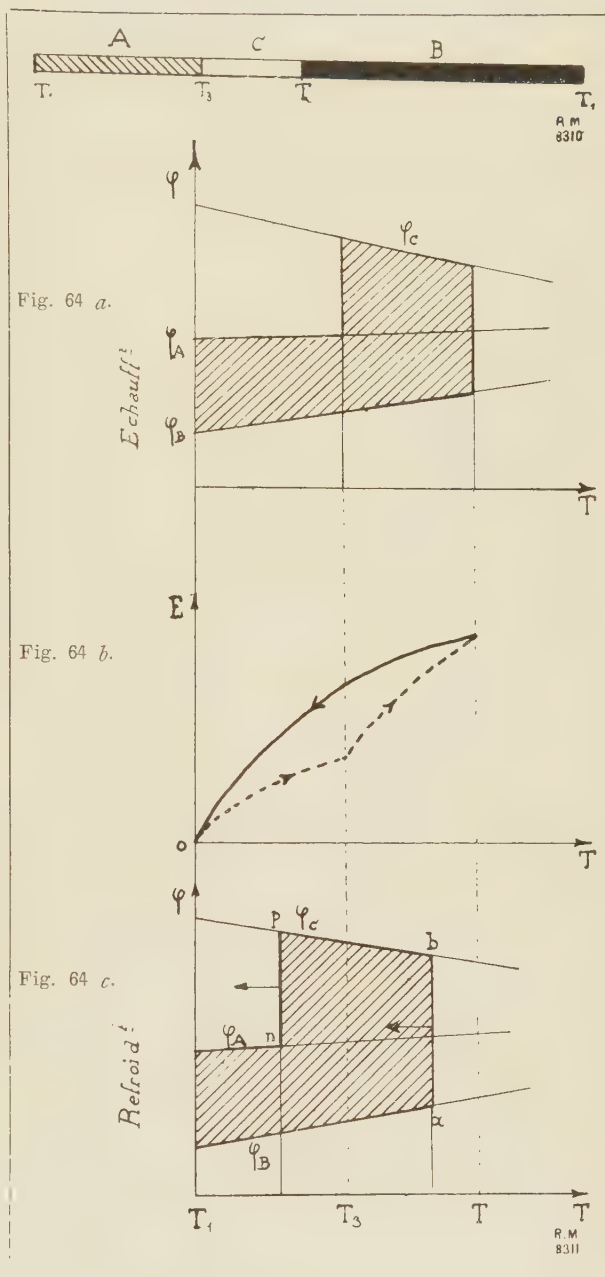


Fig. 63 et 64.

Une courbe analogue est obtenue quand on trace la courbe E d'un laiton écroui (par rapport au même, recuit), dont l'écrouissage décroît assez rapidement

(1) Matsuda. S. R. T. I. U. Vol. XI, n° 4, septembre 1922.

(2) Ibid.

(3) La courbe figure 94 a été obtenue avec un acier au nickel ayant la composition suivante : C=0,80; Ni=20,01; Si=0,089; S=0,003; Mn=0,020.

Un recuit de 100 heures à $670-675^\circ$ l'avait, au préalable, rendu magnétique.

La courbe enregistrée présente bien une brisure vers 580° , sur la portion qui correspond à l'échauffement, portion supérieure. La portion inférieure correspondant au refroidissement est continue parce que la transformation inverse ne se produit pas avec la vitesse de refroidissement adoptée.

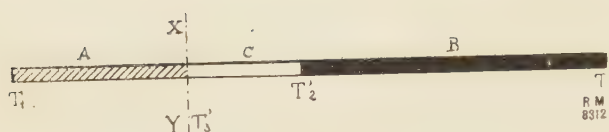


Fig. 65.

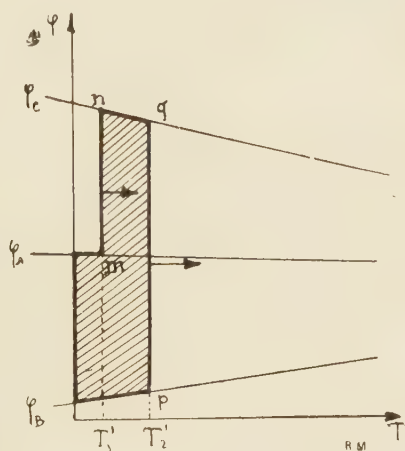


Fig. 66 a.

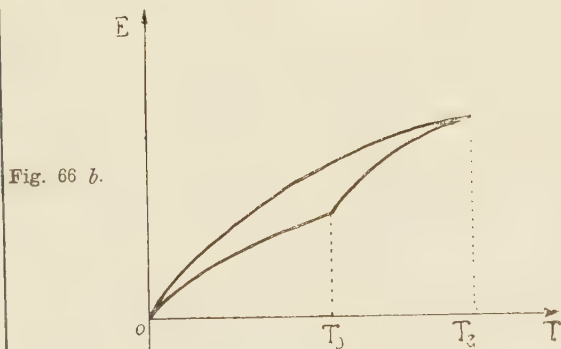


Fig. 66 b.

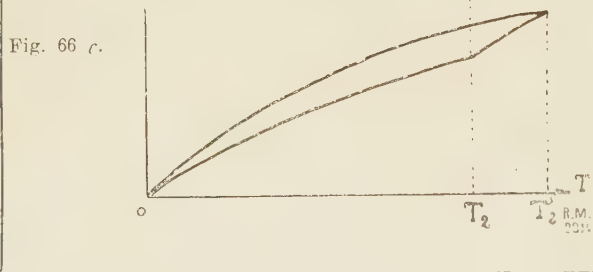


Fig. 66 c.

Fig. 65 et 66.

vers 350° pour donner l'illusion d'un point de transformation (courbe VII, fig. 95).

Dans le quatrième cas envisagé : transformation à l'échauffement, sans transformation au refroidissement, que se passe-t-il si l'on trace avec la même éprouvette, une deuxième courbe ?

Soit T_3 , la température à laquelle la transformation $A \rightarrow C$ se produit. Après le tracé de la première courbe, le circuit est dans l'état représenté figure 65. Si l'on trace une deuxième courbe d'échauffement, on a, pendant le tracé :

$$E = \int_1^{3'} \varphi_A dT + \int_3^{2'} \varphi_C dT + \int_2^1 \varphi_B dT$$

Quand la température s'élève, mn et pq se déplacent vers la droite : donc on a une courbe continue jusqu'à ce que T'_3 atteigne T_3 . A partir de ce moment, mn reste en place, puisque dès lors, la séparation xy (fig. 65) se déplace vers la gauche, tandis que jusque là elle était fixe. Ce moment correspond à celui où la température T'_2 de la soudeur chaude atteint T_2 , température maxima atteinte dans le tracé antérieur, en admettant que la répartition des températures le long de l'éprouvette soit la même. On doit donc avoir une brisure sur la courbe E , en ce point, car, avant T_2 , la tangente à la courbe E est donnée par :

$$pq - mn \frac{dT'_3}{dT}$$

et après T_2 , on n'a plus que :

$$pq$$

car mn reste en place et n'intervient plus dans la variation de l'aire de la courbe φ .

Les deux courbes successives doivent donc avoir l'allure représentée ci-contre (fig. 66 b et c.).

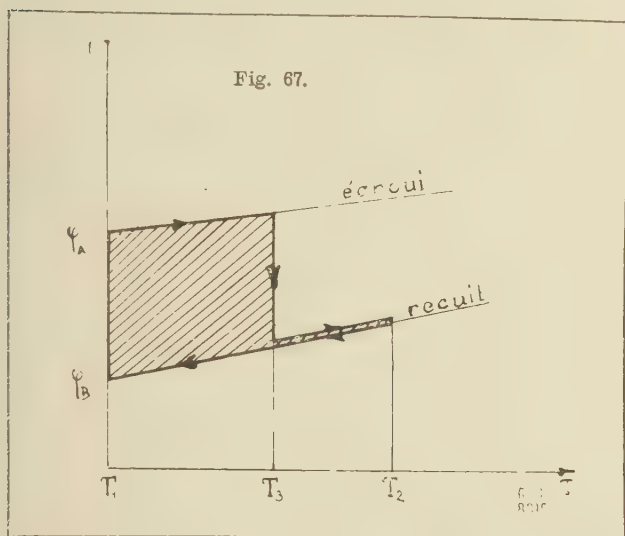
C'est bien ce qui se produit sur les deux courbes successives d'un laiton 67 × 33 écroui (courbes VII et VIII, fig. 95).

Pour ces courbes VII et VIII, le phénomène a une allure particulière parce qu'on a pris comme métal de comparaison le même laiton recuit.

On voit sur la figure 67 que :

1° Lors du premier chauffage, à partir du moment où la température T_2 dépasse la température

T_3 de perte rapide d'écroutissage, la *f. é. m.* doit rester constante à l'échauffement (vérifié par les courbes VII et VIII fig. 95).



2° Lors du deuxième chauffage, à partir du moment où la température du point du fil où la transformation s'est arrêtée au premier chauffage, a repris la valeur T_3 , la *f. é. m.* reprend la valeur constante qu'elle avait atteinte lors du premier chauffage. Cette *f. é. m.* est donc un maximum pour tous les chauffages ultérieurs.

Cinquième cas. — *Le métal ne subit pas de transformation à l'échauffement, mais en subit une au refroidissement.*

Pendant l'échauffement, la courbe *E* est continue, la transformation au refroidissement n'atteindra que la portion de *A* qui aura été chauffée au-dessus d'une température T' . Elle ne commencera à se produire qu'au moment où le point le plus à gauche de la dite portion atteindra une température T_3 . A ce moment, on peut concevoir le circuit comme formé d'une portion $T_1 T_3$ de *A*, puis un petit élément de *A* transformé (désigné *C*) à température T_3 et d'une portion $T_3 T_2$ de *A*, et le circuit se ferme par *B* entre T_2 et T_1 .

Quand T_2 s'abaisse, la température des premiers éléments de *C* formés s'abaisse aussi jusqu'à T_1 et la tranche T_3 recule vers la droite. On a, à ce moment, le diagramme I (fig. 69 b) pour les



Fig. 68.

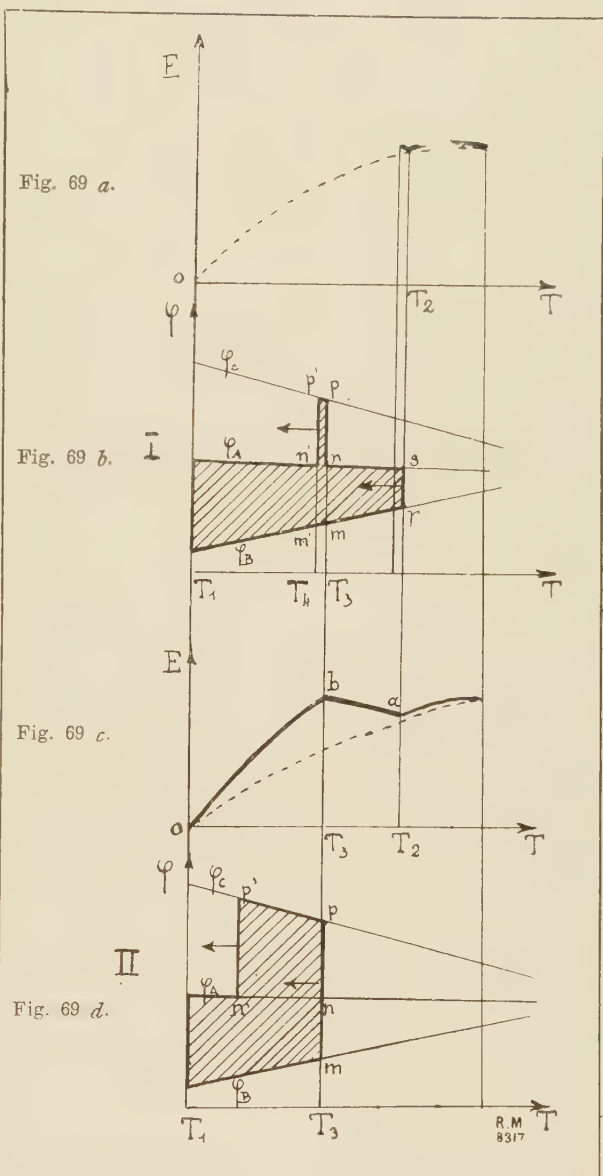


Fig. 68 et 69.

courbes ψ . On voit que l'apparition du premier élément doit se traduire sur la courbe de refroidissement par une brisure qui se trouve non pas à T_3 température réelle de transformation, mais à une température T_2 qui n'a aucun rapport avec T_3 et qui varie d'ail-

leurs avec les conditions de l'expérience. Il s'agit bien d'une brisure sur la courbe, car avant l'apparition de l'élément C, la tangente à la courbe E de refroidissement était donnée par :

$$\frac{dE}{dT} = \varphi_A - \varphi_B = r s$$

et, après apparition de c, on a

$$E = \int_1^4 \varphi_A dT + \int_4^3 \varphi_C dT + \int_3^2 \varphi_A dT + \int_2^1 \varphi_B dT$$

d'où

$$\frac{dE}{dT} = (\varphi_A - \varphi_B)_2 - (\varphi_C - \varphi_A)_4 \frac{dT_4}{dT} = r s - n' p' \frac{dT_4}{dT}$$

La courbe de refroidissement se prolonge vers la gauche de façon continue jusqu'au moment où T_2 atteint T_3 , c'est-à-dire où C vient rejoindre B, alors la tangente à la courbe devient évidemment égale à

$$m p - n' p' \frac{dT_4}{dT}$$

et l'on a une nouvelle brisure qui correspond bien à T_3 température de la transformation $A \rightarrow C$ (diagramme fig. 69 d), puis les tranches $m p$ et $n' p'$ se déplacent vers la gauche simultanément et la courbe E rejoint le O.

Ces courbes devraient pouvoir être obtenues avec les aciers hypereux au nickel-chrome, au cobalt-chrome, etc., donnant lieu à un phénomène de durcissement secondaire marqué au refroidissement.

Malheureusement, la température à laquelle le phénomène se produit est généralement voisine de la température ordinaire. Le crochet $a b$ passe inaperçu (fig. 96).

Dans le cas envisagé d'une transformation au refroidissement sans transformation à l'échauffement, on doit avoir un crochet entre T_3 et une température T_2 quelconque. On peut se demander ce que devient ce crochet quand la température T_1 s'élève, c'est-à-dire quand on opère avec une soudure froide plus chaude.

Dans le premier cas, la répartition de la température le long du fil est celle de la figure 71, au mo-

ment où la température T_2 maxima est atteinte.

La température T' nécessaire pour que a apparaisse ou refroidissement, est donc obtenue au point M. Au refroidissement, le point a (fig. 70) apparaît quand (fig. 71) M est à T_3 et T_2 par conséquent en T''_2 .

Si on part d'une soudure froide plus chaude à T''_1 , M vient en M'' et T'_2 en T''_2 .

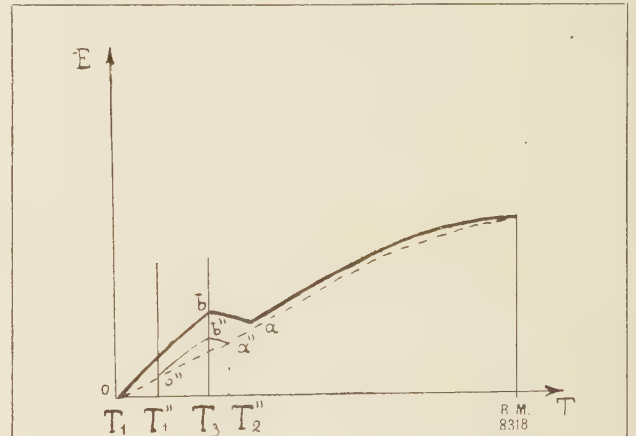


Fig. 70.

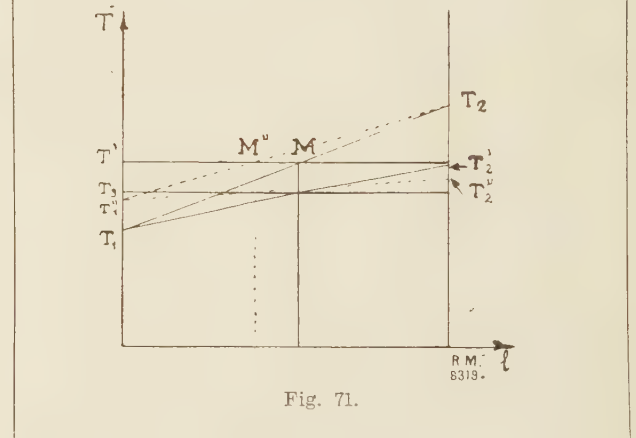
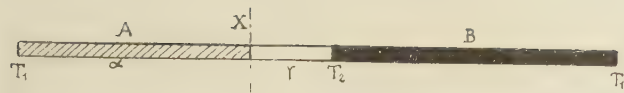


Fig. 71.

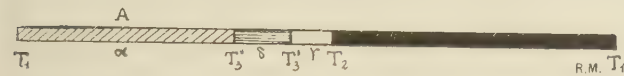
Fig. 70 et 71.

Donc a vient en a'' ; b en b'' et on voit que le point figuratif a moins de chemin à faire pour rattraper le O de la courbe d'échauffement. *Grosso modo*, $a'' b'' O''$ doit être parallèle à $a b O$.

On voit que plus la température T_1 est voisine de T_3 , moins le crochet est marqué.



En haut : fig. 72.



En bas : fig. 73.

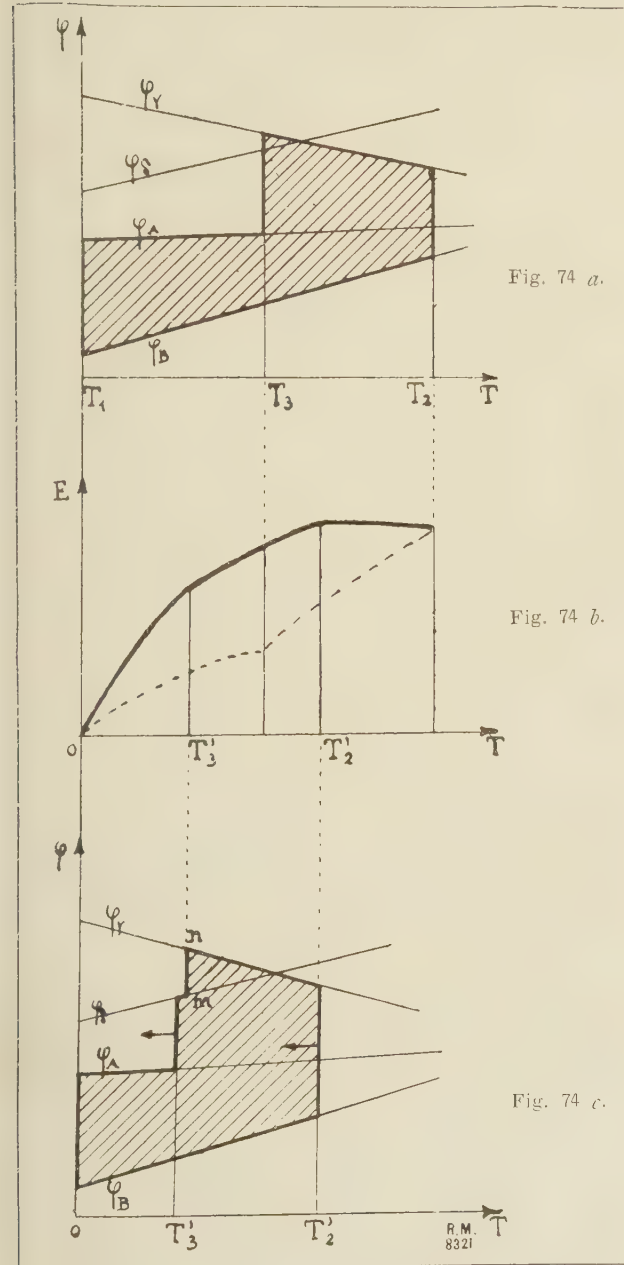


Fig. 72, 73 et 74.

Sixième cas. — Le métal subit une transformation à l'échauffement et une transformation différente à une autre température au refroidissement : autrement dit, la transformation au refroidissement ne ramène pas le métal à son état initial.

On suppose que le métal subit une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ à température T_3 constante pendant l'échauffement et une transformation $\gamma \rightarrow \delta$ à température constante T'_3 pendant le refroidissement, on supposera $T_3 > T'_3$.

La courbe d'échauffement est identique à celle qui a été tracée dans le troisième cas.

La courbe de refroidissement est identique à celle qui a été tracée dans le cinquième cas, c'est-à-dire que lorsque la soudure chaude atteint une température T'_2 , la tranche X qui sépare la zone α de la zone γ , atteint la température où la transformation $\gamma \rightarrow \delta$ se produit. Alors la courbe se brise. Puis elle décroît de façon continue jusqu'à ce que T_2 atteigne T'_3 , point où se produit une nouvelle brisure, car la loi de décroissance de l'aire hachurée change brusquement d'allure.

On voit que, dans ce sixième cas envisagé, seuls les points T_3 et T'_3 sont caractéristiques du cycle thermique du métal. La position de point T'_2 est variable suivant les conditions de l'expérience.

On note que les sixième et cinquième cas diffèrent en ce que, dans le cas présent, la courbe d'échauffement présente un point anguleux et que, d'autre part, par suite de cette transformation à l'échauffement, le point figuratif de E ne revient pas, au début du refroidissement, sur la courbe d'échauffement.

Le sixième cas est réalisé pratiquement avec les aciers trempant à l'air si l'on part du métal adouci par revenu (sorbite), figure 97.

A l'échauffement, on provoque vers 750° la transformation

sorbite $\rightarrow$ austénite
 $\alpha \rightarrow \gamma$

Au refroidissement, on provoque la transformation

austénite $\rightarrow$ martensite
 $\gamma \rightarrow \delta$

Il en est de même avec les aciers au carbone ordinaires, à la condition de refroidir très rapidement la partie chauffée (trempe à l'eau) ce qui est non pas impossible, mais difficile à réaliser pratiquement. On devrait surtout craindre de créer une limite de séparation peu nette entre la zone martensitique et la zone sorbitique. Donc T'_2 et T'_3 seraient mal marqués.

Le phénomène est, peut-être, plus net, dans le cas, plus complexe de la courbe XI, figure 98, obtenue avec le couple acier rapide recuit ($C=0,66$; $Cr=5,63$; $Tu=18,15$) et fer.

La courbe XII, figure 98, courbe thermo-électrique différentielle, obtenue ainsi qu'il est dit ailleurs, montre que l'acier rapide est, à l'échauffement, le siège de trois transformations (branche inférieure) et d'une seule au refroidissement, vers 350° .

Sur la courbe XI, les brisures observées à 900° et au-dessus, sont dues au fer. Parmi les points de transformation de l'acier rapide, seul le point situé à 860° est nettement marqué. Au refroidissement, le point situé vers 350° , sur la courbe XII, se traduit, sur la courbe XI, par une brisure vers 450° et une seconde, vers 350° , conformément à la théorie.

Septième cas. — *Le métal subit une transformation continue à l'échauffement et cette modification se maintient et s'accroît pendant le refroidissement (cas du revenu).*

L'éprouvette est présumée avoir été trempée sur toute sa longueur et le chauffage provoque une transformation de revenu qui présente les caractères suivants :

1° Elle ne s'opère qu'à partir d'une température T .

2° L'intensité de la transformation croît avec la température.

3° A une température déterminée, l'intensité de la transformation croît avec le temps.

4° Après une durée de revenu assez prolongée, on atteint un état d'équilibre limite analogue à l'état recuit au point de vue du pouvoir thermo-électrique.

5° Le pouvoir thermo-électrique varie en fonction du revenu de façon continue entre l'état trempé et l'état revenu au maximum.

Soit φ_A la courbe des pouvoirs thermo-électriques pour le métal trempé (fig. 76).

Soit φ_C la courbe des pouvoirs thermo-électriques pour le métal revenu au maximum, c'est-à-dire recuit.

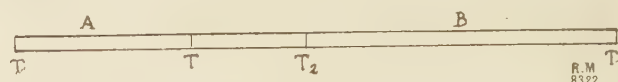


Fig. 75.

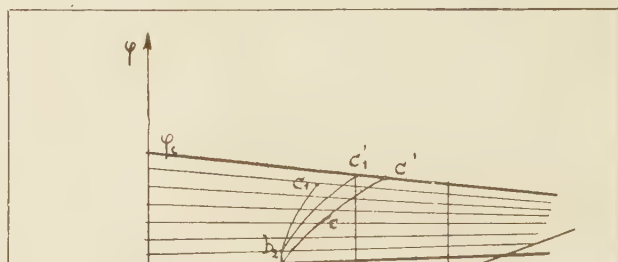


Fig. 76 a.

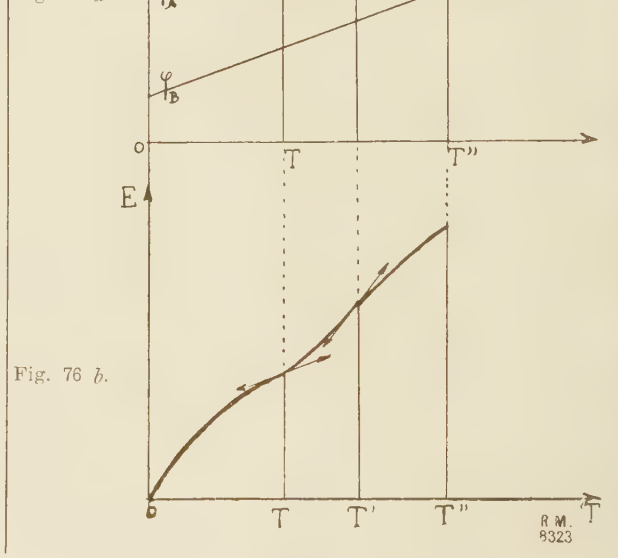


Fig. 76 b.

Fig. 76.

Les lignes intercalées représentent les courbes des pouvoirs thermo-électriques pour les états de revenus intermédiaires.

Quant la soudure 2 atteint la température T , le revenu commence ; et quand la température de 2 s'élève, la tranche à température T se déplace vers la gauche. La courbe du pouvoir thermo-électrique prend à un moment donné, la forme $a b c$.

Si la transformation n'était pas fonction du temps, la ligne $b c$ resterait fixe, le point c se dépla-

cerait suivant $c c'$, ligne déterminée une fois pour toutes.

Si, au contraire, la température restait fixe au moment où on a atteint le point c , la transformation continuerait et la courbe du pouvoir thermo-électrique se déformerait en $b_1 c_1$, le point b_1 étant très près de b car la transformation pourrait être très lente à la température où commence le revenu.

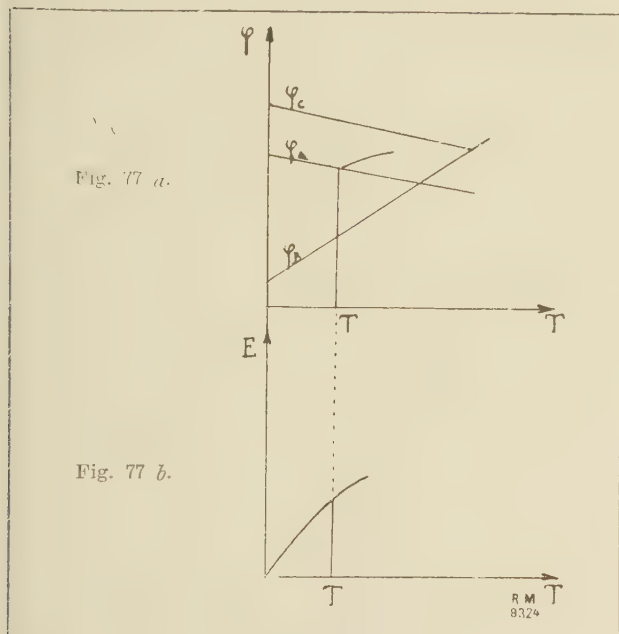


Fig. 77.

En pratique, avec une vitesse de chauffage donnée et un revenu fonction du temps, la courbe des pouvoirs thermo-électriques peut être considérée comme pivotant autour du point b pendant le chauffage et le point c atteint la ligne φ_c en un point c'_1 différent de c' .

Quoiqu'il en soit, quand 2 passe par la température T , la courbe E présente (dans le cas de la figure 77), un point d'inflexion qui peut n'être qu'un point où la loi de variation de la tangente à la courbe E varie de façon discontinue.

On voit, en effet, que dans le cas de la figure 76, la tangente cesse de diminuer au point correspondant à la température T pour croître après T d'où résulte un point d'inflexion pour E , mais dans le cas de la figure 77, E n'a pas de point d'inflexion.

D'autre part, quand la soudure chaude atteint la température T' on a, dans le cas de la figure 76,

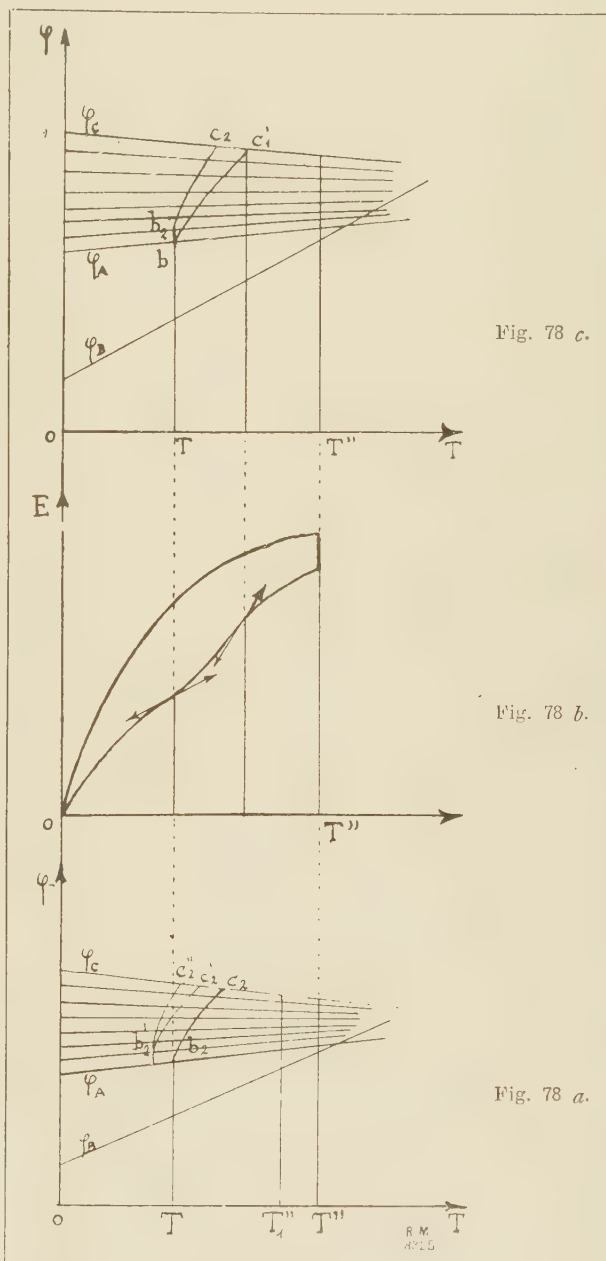


Fig. 78.

un second point d'inflexion mais il pourrait se faire qu'il n'y eut pas de point d'inflexion pour la même raison que ci-dessus.

Enfin, la température de la soudure chaude atteint sa valeur maximum T'' .

Si l'on maintient quelque temps la température à cette valeur T'' sans que la répartition de la température se modifie le long du fil A, la ligne $b_2 c_1$, continue à se déplacer puisque le revenu de chaque point au-dessus de T est fonction du temps (fig. 78 a) et de $b c_1$, devient $b_2 c_2$.

Donc, le point M (fig. 76 b et 78 b) se déplace en M_2 .

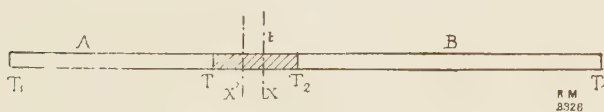


Fig. 79.

Refroidissement :

Pendant le refroidissement, tandis que la verticale de T'' rétrograde en T''_1 vers la gauche, chaque point ayant subi un revenu, se refroidit en continuant à se transformer tant qu'il n'a pas atteint T. Si cette transformation pendant le refroidissement n'avait pas lieu, la ligne $b_2 c_2$ viendrait en $b'_2 c'_2$. Comme la transformation se produit, la ligne $b'_2 c'_2$ a plus ou moins pivoté autour de b'_2 et est venue en $b'_2 c''_2$. Quoi qu'il en soit, la ligne $b'_2 c''_2$ rétrograde progressivement vers la gauche et l'on voit que l'aire qui représente E diminue de façon progressive, par conséquent la courbe de refroidissement de E est continue.

Le déplacement de la courbe $b c$ pendant que la température s'élève, peut se concevoir quantitativement de la façon suivante :

I. — Soudure chaude.

On peut imaginer que pendant le temps $d\theta$ très court pendant lequel la température de la tranche 2 passe de la température t à la température $t + d t$, la variation de $\frac{dE}{dt}$ relative à cette tranche se produit en deux temps :

1° Elévation $d t$ de la température sans modification d'état physique, alors le point c se déplace infiniment peu sur la droite pointillée où il se trouve situé et vient en c_2 .

2° Transformation isotherme (revenu) pendant le

temps $d\theta$ à la température $t + d t$, c'est-à-dire, déplacement de $c_2 c'_2$: le segment $c_2 c'_2$ étant vertical.

II. — Tranche à température t intermédiaire entre T et T_2 .

Cette tranche tend à se déplacer de droite à gauche au fur et à mesure de l'élévation de température de la soudure chaude.

Donc la température t qui était à l'instant θ en X est venue au temps $\theta + d\theta$ en X' .

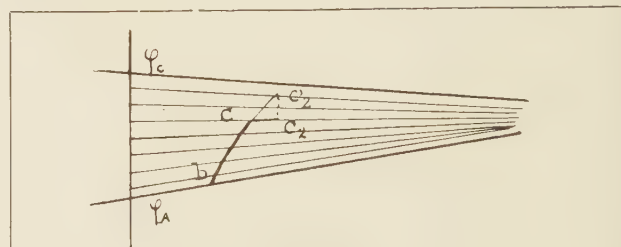


Fig. 80.

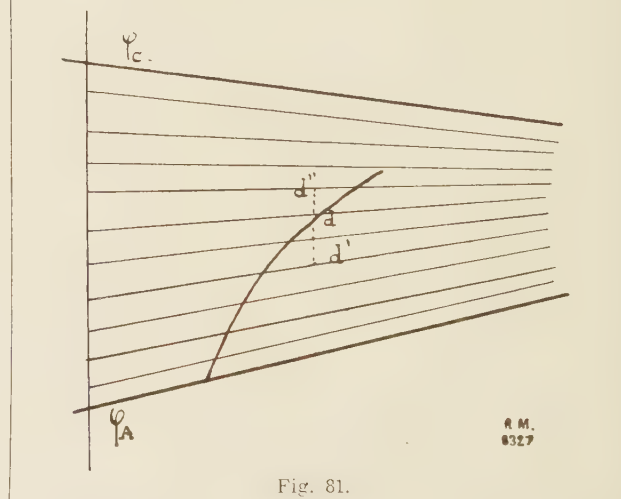


Fig. 81.

C'est-à-dire, que s'il n'y avait pas transformation de la tranche X' en fonction du temps pendant la durée $d\theta$, la température t atteindrait au temps $\theta + d\theta$ une tranche X' moins transformée que la tranche X au temps θ .

Le point figuratif de la figure 80 relatif au point à température t serait donc venu de d en d' (fig. 81).

Mais pendant le temps $d\theta$, la tranche X' soumise au revenu, s'est transformée et, par suite de cette transformation, le point figuratif dans la figure 81 remonte de d' en d'' ; le point d'' pouvant être

soit au-dessus, soit au-dessous de d suivant la vitesse de chauffage ; au-dessus, si la vitesse de chauffage est assez lente, au-dessous si la vitesse de chauffage est assez rapide.

Par conséquent, la ligne $b d$ se déforme continuellement de façon à prendre une forme $b d''_1$ ou $b d''_2$; rien ne semble s'opposer même à ce que la ligne $b d''$ soit en partie au-dessus et en partie au-dessous de $b d$ (fig. 83), tout dépend en effet du rapport entre la vitesse de propagation de la température considérée et de la vitesse de transformation à une température déterminée.

Les redans enregistrés entre ces températures correspondent à la partie verticale de la courbe figure 78 b.

Les divers cas envisagés précédemment peuvent être combinés. Ainsi :

Huitième cas. — *Le métal subit à l'échauffement une transformation a à température constante et au refroidissement deux transformations a' et a'' à température constante.*

On peut, pour simplifier, supposer que a' s'effectue à la même température que a et lui est identique, mais ne s'achève pas, et que a'' se produit à une température plus basse.

On peut supposer également que dans toute la partie de A ayant subi la transformation $A \rightarrow C$ à l'échauffement, la proportion de métal subissant la transformation inverse $C \rightarrow A$ reste la même. Dans ces conditions, la courbe d'échauffement est celle que l'on a vue dans le troisième cas : brisure à la température T_3 du point de transformation.

Dès que le refroidissement commence C subit partiellement la transformation $C \rightarrow A$ et le point figurant le φ de la tranche X séparant A de C transformé, se déplace sur une droite φ_d intermédiaire entre φ_A et φ_C , par conséquent les courbes E d'échauffement et de refroidissement ne se superposent pas.

Puis quand la soudure chaude atteint une température T'_2 telle que la tranche X atteigne la température T''_2 de la transformation A'' , une brisure se produit sur la courbe E, suivie d'une seconde brisure quand T_2 atteint T_3 et d'une troisième brisure quand T_2 atteint T''_2 .

L'exemple actuel devrait être observé sur les aciers ordinaires ou spéciaux quand la vitesse de refroidissement est telle qu'on obtienne au refroidissement un mélange de martensite et de troostite.

Les exemples examinés ci-dessus et choisis intentionnellement parmi les plus simples montrent qu'en général les courbes obtenues doivent être complexes et comportent en plus des points singuliers propres au métal étudié, des points propres au dispositif expérimental, variant en position et en intensité avec les conditions de l'expérience. L'enregistrement de

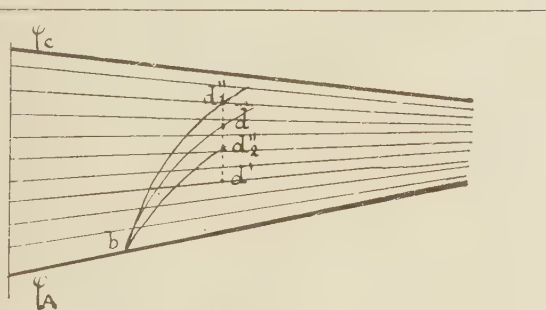


Fig. 82.

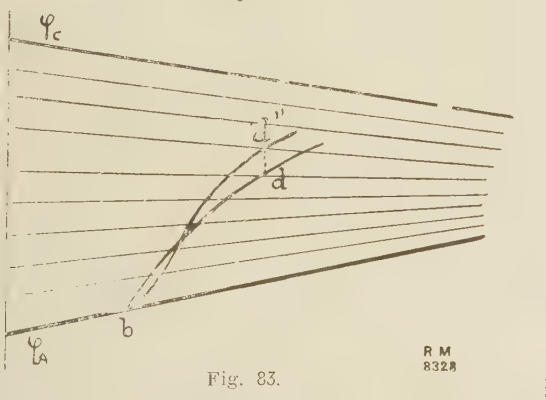
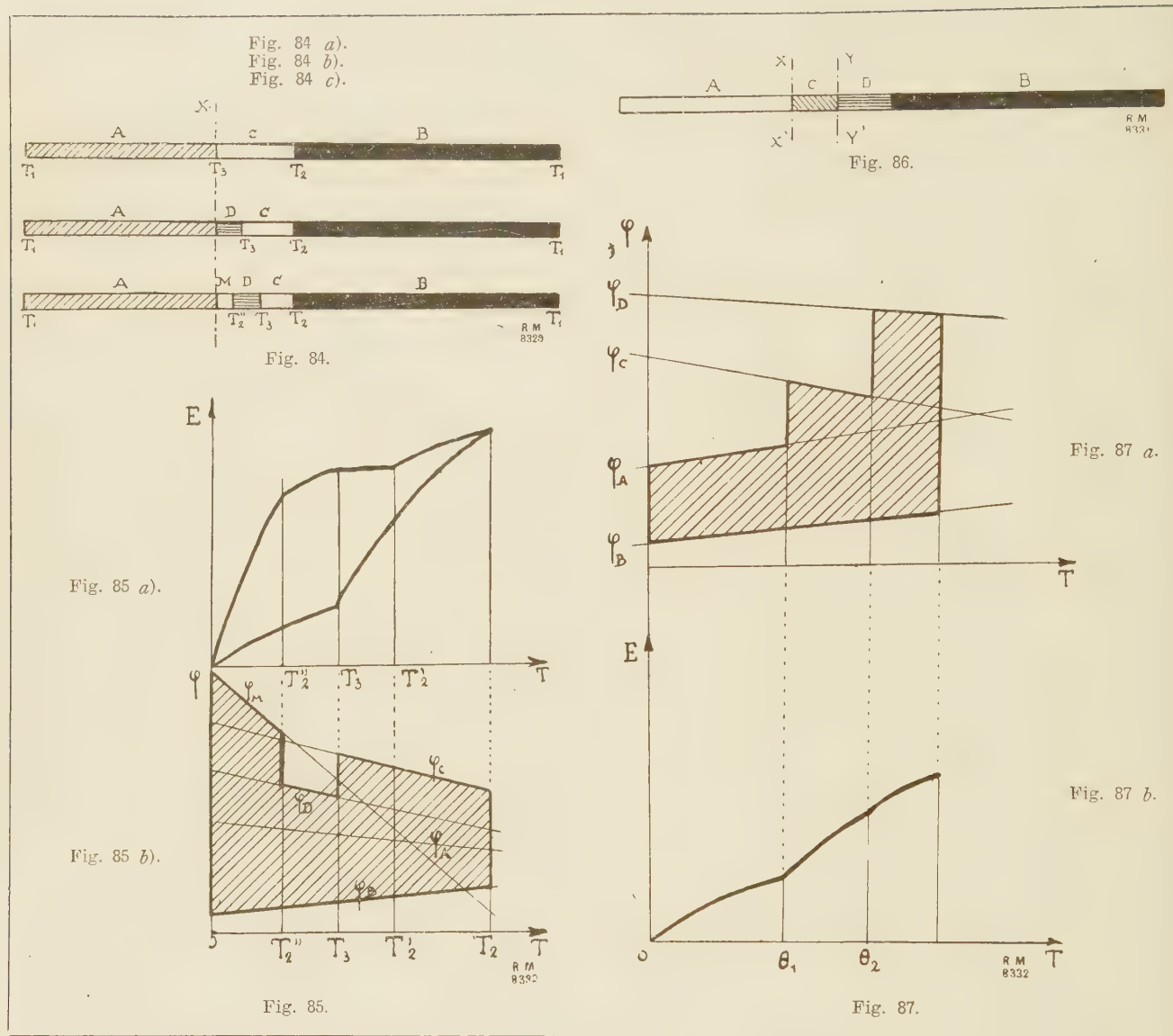


Fig. 83.

Remarquons bien que la ligne $b d$ servant de repère dans le raisonnement précédent, est le lieu du point c représentant le $\frac{dE}{dt}$ produit dans la soudure 2 quand cette soudure passe par la température t . Les courbes figures 99 et 100, se rapportent à ce septième cas. Figure 99, à l'échauffement, courbe continue, différant de la courbe de refroidissement. Figure 100 : la température a été maintenue 30 minutes, entre 375° et 400° .



la force thermo-électromotrice de contact en fonction de la température ne doit donc pas être, jusqu'à plus ample informé, considéré comme une méthode générale d'étude des alliages, elle doit être appliquée dans des cas particuliers simples.

Cas où plusieurs points de transformation sont superposés.

On suppose les transformations réversibles.

Températures de transformation : θ_1 et θ_2 .

On voit de suite sur la figure que les deux points

sont bien marqués à leur place sur les courbes φ et E , car pendant le chauffage ou le refroidissement, les tranches $X' X$ et $Y' Y$ se déplacent sur A en suivant les variations de température (fig. 86 et 87).

CONCLUSIONS.

De l'étude théorique, il résulte que si l'on se trouve en présence d'alliages à chaque instant en équilibre, la courbe dérivée de la courbe E donne le pouvoir thermoélectrique du métal à une tempé-

rature donnée. Il n'en est plus de même si les états hors d'équilibre interviennent. On peut cependant déterminer le point p de la courbe φ_c par exemple

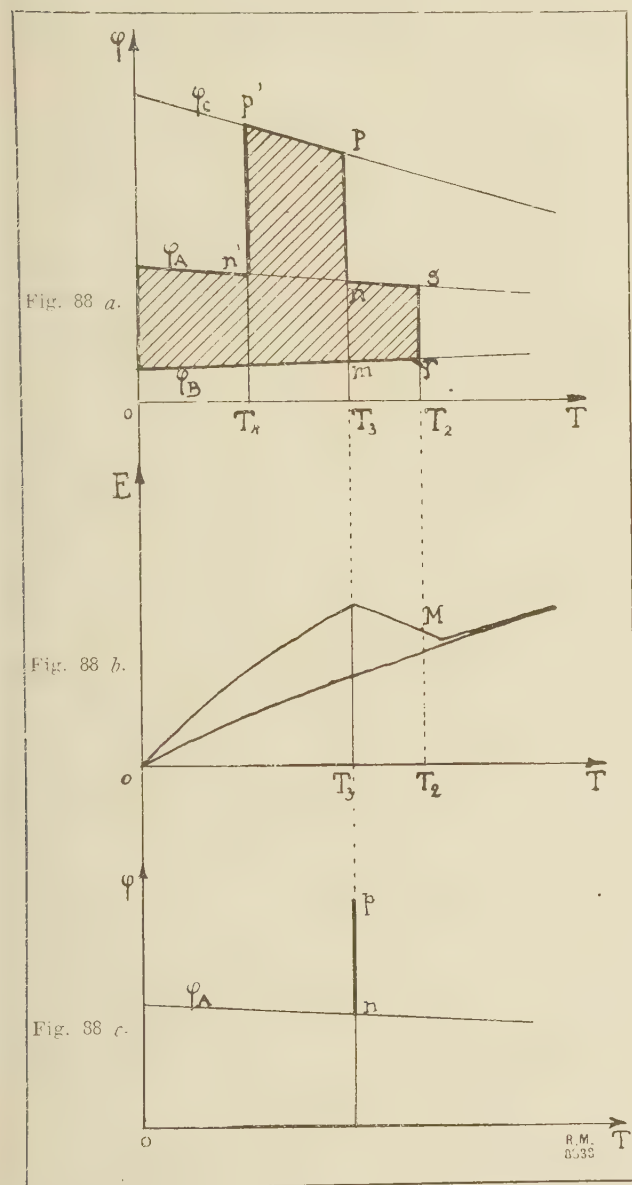


Fig. 88.

quand une transformation se produit au refroidissement seulement, c'est-à-dire quand le métal de la soudure chaude est en fin d'opération dans un état différent de celui de la soudure froide.

En effet, immédiatement avant que T_2 ne rejoigne T_3 la tangente en M est : (fig. 88 b).

$$rs = n'p' \frac{dT_4}{dT_2}$$

Immédiatement au-dessous de T_3 , elle est égale à

$$mp = n'p' \frac{dT_4}{dT_2}$$

donc : la différence des 2 tangentes donne :

$$mp - rs = pn$$

Pour une température T_2 nettement au-dessous de T_3 , la tangente est égale :

$$mp = n'p' \frac{dT_4}{dT_2}$$

Elle varie donc avec $\frac{dT_4}{dT_2}$, c'est-à-dire avec la façon dont la température est répartie le long du circuit. On ne peut donc pas orienter la courbe φ_c .

Finalement, on peut déterminer le point p sur φ_c mais pas la courbe φ_c elle-même.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL.

Les éléments nouveaux résultant de cette étude sont les suivants :

A. — Au point de vue de la mesure directe de la force thermo-électromotrice, j'ai établi un dispositif permettant d'enregistrer les courbes $E=f(t)$ avec des éprouvettes courtes et non des fils et jusqu'à des températures supérieures à 900° ; ceci afin de soumettre à l'essai, des échantillons susceptibles de subir un traitement thermique homogène sur toute leur longueur. J'ai pu, dans ces conditions, enregistrer des courbes nettes et régulières, mettant en relief les points de transformation caractérisés par des variations brusques du pouvoir thermoélectrique. L'enregistrement d'un grand nombre de courbes pour des alliages de catégories diverses, m'a conduit à cette conclusion, que les courbes $E=f(t)$ ont, jusqu'à des températures élevées des allures régulières écartant la possibilité de caractériser la nature de l'alliage par la présence des points singuliers entre la température ordinaire et une température inférieure à 700° . Les courbes tracées avec cet ap-

pareil m'ont permis d'étudier la concordance entre les courbes théoriques et les courbes réelles de la force thermo-électromotrice comme il est au § D.

B. — J'ai réalisé pour la détermination rapide des forces thermo-électromotrices dans les laboratoires et les ateliers, un dispositif utilisant un bain de mercure chaud comme organe de liaison entre le métal étudié et le métal de comparaison. Cet appareil entré dans la pratique du laboratoire industriel peut servir à deux fins :

1° A identifier rapidement certaines catégories d'aciers spéciaux utilisés couramment et à trier les lots mélangés. Cette application, dont l'intérêt avait été signalé antérieurement, n'avait pu être réalisée jusqu'à présent, faute de savoir obtenir un contact satisfaisant de la soudure chaude.

2° A effectuer une étude rapide des alliages métalliques aux températures comprises entre la température ordinaire et 200°. Cette méthode beaucoup plus rapide que celles qui ont été suivies jusqu'à présent, apparaît tout aussi précise. Elle trouve son champ d'application par exemple, dans l'étude préliminaire de la variation de la force thermo-électromotrice en fonction de la concentration des composants d'une série d'alliages.

C. — J'ai repris l'étude des aciers au carbone par la méthode de mesure de la différence de force thermo-électromotrice entre les extrémités d'un barreau inégalement chauffé et j'ai montré que le point A_2 , point de transformation magnétique, se trouvait marqué non seulement sur les courbes relatives au fer pur, mais aussi sur les courbes des aciers.

En confirmation des mesures magnétiques, ce point apparaît à des températures d'autant plus basses que la teneur en carbone est plus élevée et n'est pas exactement réversible ; un écart de température de 20° en moyenne, existe entre la position à l'échauffement et la position au refroidissement.

D. — En employant un mode de raisonnement déduit directement de la théorie de Thomson, mais dont il m'a semblé qu'on n'avait pas encore tiré parti dans l'étude des corps (métaux, alliages, etc.) susceptibles de transformations physico-chimiques

au cours du chauffage et du refroidissement, j'ai montré comment on pouvait prévoir la forme des courbes $E=f(t)$ connaissant la nature de la transformation envisagée. Inversement, j'ai cherché dans quels cas la nature et la température de la transformation pouvaient être déduites de la courbe $E=f(t)$.

E. — J'ai montré que le même mode de raisonnement permettait d'interpréter toutes les singularités des courbes obtenues par enregistrement automatique de la différence de force thermo-électromotrice entre les extrémités d'un échantillon inégalement chauffé et j'ai mis au point pour l'enregistrement de ces courbes une méthode permettant d'employer une éprouvette de très faibles dimensions.

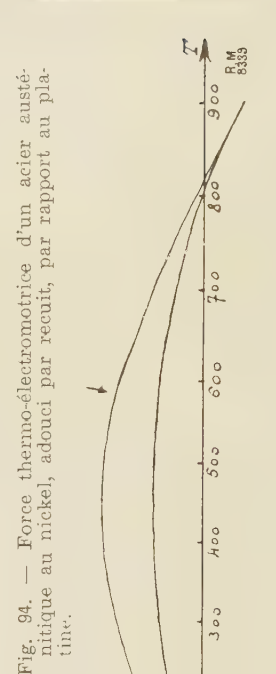
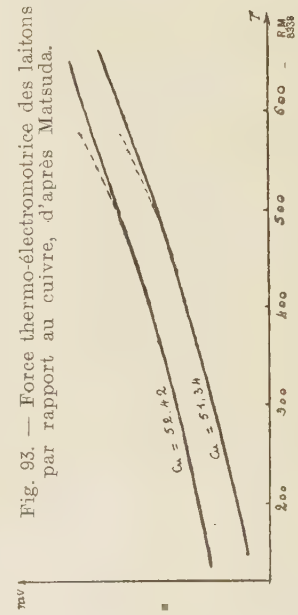
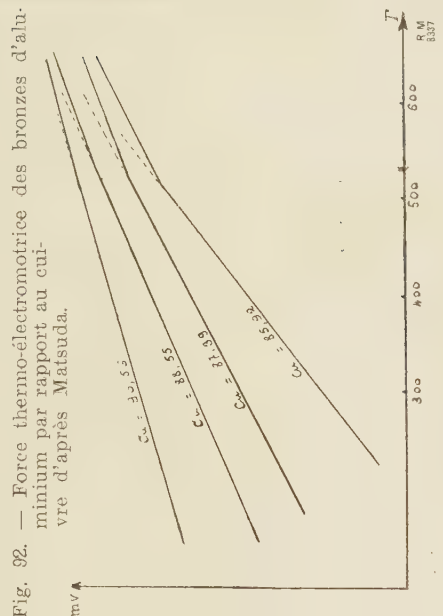
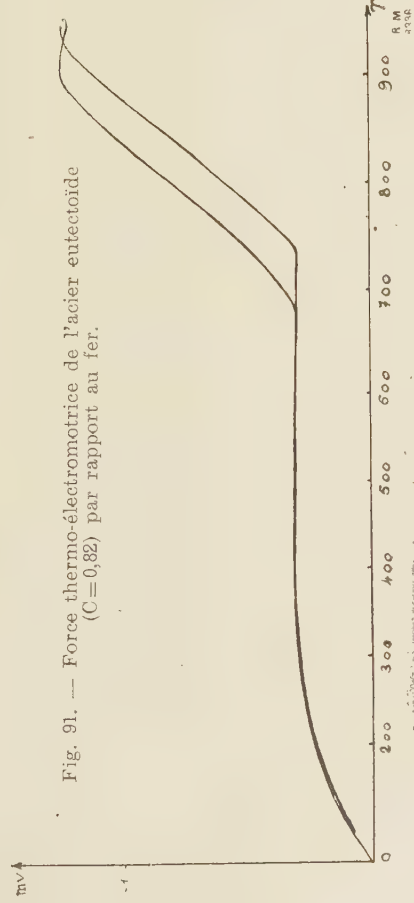
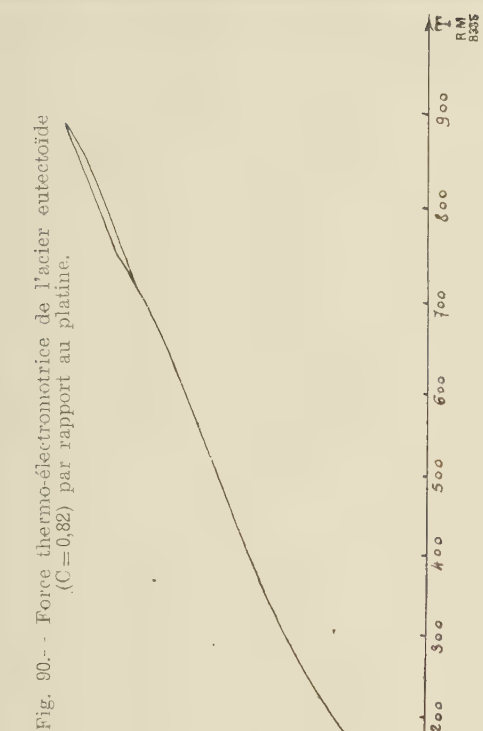
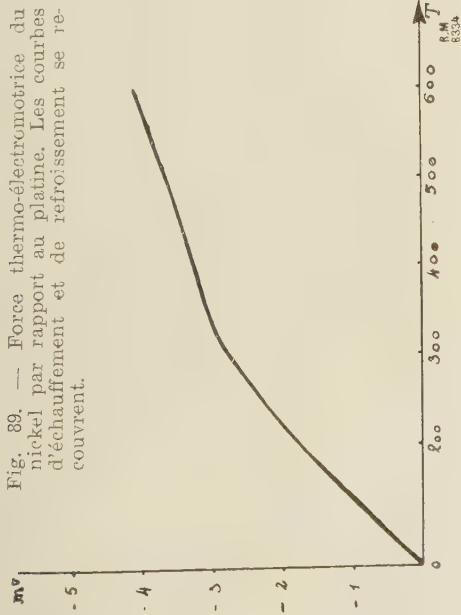
F. — Le mode de raisonnement décrit ci-dessus m'a conduit en outre à préciser deux points signalés dans des travaux antérieurs ; l'un par M. Haughton, relatif à la valeur de la force thermo-électromotrice des alliages à deux constituants ; l'autre, de M. Bénédicts, relatif au point de transformation magnétique A_2 des aciers.

G. — Passant à l'étude détaillée des transformations des alliages, j'ai montré, par ce mode de raisonnement, et vérifié, par les courbes $E=f(t)$ enregistrées automatiquement, certaines particularités de ces courbes, et en particulier :

1° Qu'à une transformation isotherme doit correspondre une brisure de la courbe.

2° Qu'à une transformation non isotherme, ne doit correspondre aucune variation brusque de la tangente à la courbe, mais que les températures de commencement et de fin de transformation peuvent être marquées par une variation brusque du rayon de courbure.

3° Que dans certains cas de transformations non réversibles, une transformation peut se traduire sur la courbe $E=f(t)$, non plus par un, mais par deux points singuliers dont l'un n'a aucun rapport avec la température réelle de transformation et que, par conséquent, on ne saurait, dans tous les cas, déduire une valeur intrinsèque du pouvoir thermoélectrique, de la tangente à la courbe $E=f(t)$.



CINQUIEME PARTIE

BIBLIOGRAPHIE (1)

○ ○ ○

1885. **Barus et Strouhal** : Bulletin of the U. S. Geological Survey. (Fers et aciers).
1895. **H. Le Chatelier** : Rev. gén. des Sciences, page 534. Les alliages métalliques.
1903. **Belloc** : Thèse de Doctorat. Ann. de Chimie et Physique, XXX, page 42.
1904. **H. Le Chatelier** : Revue de Métallurgie, page 134. Nouveau dispositif expérimental de la méthode de M. Saladin.
- Holborn, Henning et Austin** : Phy. Tech. Reichsanstalt, IV, page 87, et Revue de Métallurgie, II bis, page 75 (1905). Variation des indications des couples employés pour la mesure des températures.
1907. **Pécheux** : C. R. CXLV, page 591. Thermo-électricité du nickel marchand.
1908. **Pécheux** : C.R., CXLVII, page 532. Sur la thermo-électricité du cobalt.
1910. **Haken** : Ann. der Phys., IV, page 291.
- Broniewsky** : Revue de Métallurgie, VII, p. 341. Sur les propriétés thermo-électriques des alliages.
- Hevesy et Wolf** : Phys. Zeit., VII, page 473. Thermo-électricité de Ni-Ag.
- Broniewsky** : C. R., CL, page 1754. Propriétés électriques des alliages Al-Ag.
1911. **Caswell** : Phys. Rev., XXXIII, page 379. Détermination de l'effet Peltier pour différents métaux, par la méthode de comparaison.
1912. **Broniewsky** : Ann. de Chim. et Phys., XXV. Pouvoir thermo-électrique et sa variation pour une série d'alliages d'aluminium à 0°. Points critiques de AlCu³.
- Adams et Johnston** : Amer. Journ. of Science (4), XXXIII, page 534. Echelle standard de température.
1913. **Hilpert et Herrmann** : Z. f. Electroch., XIX, page 215. Revue de Métallurgie, II, page 18 (1914). Propriétés thermo-électriques de quelques aciers irréversibles au Ni (27,5 Ni, 12,6 Ni) et au Mn (4,58, 11,7, 20,8 Mn).
1914. **Wietzel** : Ann. de Physik, XLIII, page 605. Propriétés thermo-électriques des métaux aux basses températures.
1915. **Burgess et Sale** : Bureau of Standards et Revue de Métallurgie, XII. Extraits, page 76. Détermination de la pureté du platine par une méthode thermo-électrique.
- Dupuy et Portevin** : Revue de Métallurgie, XII, page 658. Thermo-électricité des aciers spéciaux.
1916. **Laschtschenko, Bukov et Efremov** : Journ. Soc. phys. chim. russe, XLVII, page 279, et Revue de Métallurgie, XVI, Extraits, page 252 (1919). Propriétés thermo-électriques de quelques métaux polymorphes : Ni, Fe, Zn, Sn, Ti.
- Northrup** : Mét. and Chem. Enging, XV, p. 193. Mesure de la force thermo-électromotrice du nickel par rapport au nichrome.
- Burgess et Scott** : Journ. Iron and Steel Inst., XCIV (2), page 258 (1916), et Revue de Métallurgie, XV, Extraits, page 172 (1918). Mesures thermo-électriques dans la zone critique du fer pur.
- Bénédicts** : C. R., CLXIII, page 751. Un effet nouveau relatif à la thermo-électricité et à la conductibilité des métaux inégalement chauffés.
- Campbell** : Journ. Iron and Steel Inst., XCIV (2), page 268. Influence du traitement thermique sur les propriétés thermo-électriques et la résistivité des aciers au carbone.
- Fischer et Baerwind** : Zeits. Anorg. Chem., XCVII, I, page 56. Le silicium et sa position dans les séries thermo-électriques.
- Darling et Grace** : Proc. Phys. Soc., XXIX, page 82. Propriétés thermo-électriques des métaux fondus.
- Kowalke** : Trans. Amer. Electrochem. Soc., XXIX, page 561. Le cobalt comme élément pour les thermo-couples.
- Bénédicts** : Iron and Steel Inst. (1916) et Revue de Métallurgie, XIII, Extraits, page 154. Nouvelle méthode thermo-électrique pour l'étude des modifications allotropiques des métaux par passage continu d'un fil dans un four.
1917. **Bénédicts** : C. R., CLXV, page 391. L'effet thermo-électrique par étranglement.

(1) Complément de la liste bibliographique 1822-1909 donnée par Broniewsky. Revue de Métallurgie, 1910, p. 360.

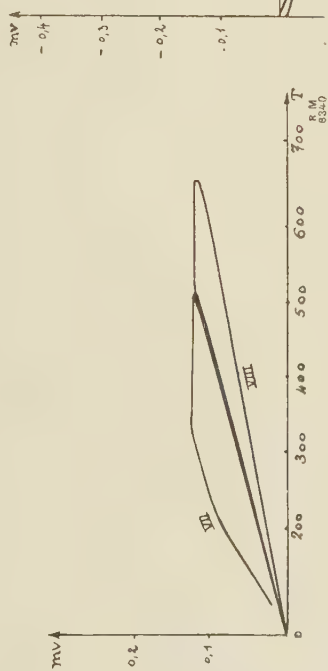


Fig. 95. — Laiton 67x33 écroui, par rapport au même métal recuit.
VII. Première courbe.
VIII. Deuxième courbe, sans démonter l'échantillon.



Fig. 96. — Force thermo-électromotrice d'un acier au chrome-tungstène hypertzempé (C=1,82 ; W=1,82 ; Cr=3,27 ; Si=0,34 ; Mn=0,29 ; Ni=0,00) par rapport au platine.

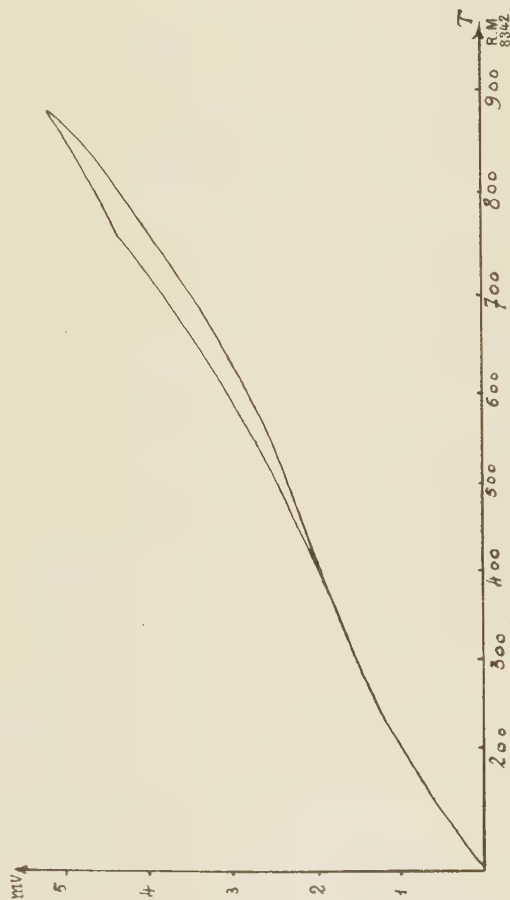


Fig. 97. — Force thermo-électromotrice d'un acier chrome autotrepant, adouci par recuit, par rapport au platine.

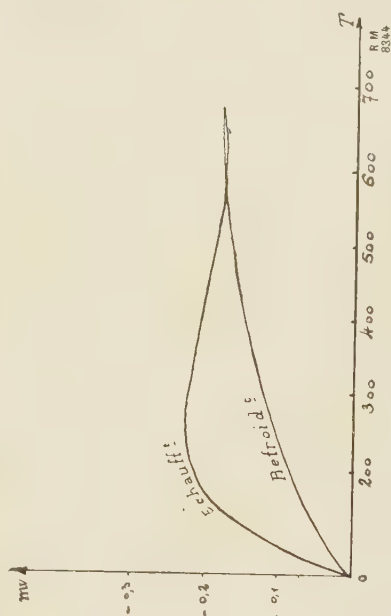


Fig. 99. — Force thermo-électromotrice d'un acier eutectoïde au carbone, trempé, par rapport au même recuit.

- Bénédicts** : C. R., CLXV, page 426. Sur l'effet thermo-électrique par étranglement dans le cas du mercure.
- Adams** : Communications privées sur la f. é. m. du Cu par rapport à Pb et à Pt.
- Swisher** : Phy. Review, X, page 601. Résistivité et pouvoir thermo-électrique du calcium.
- Darling et Grace** : Proc. Physical Soc., XXX, page 14. Propriétés thermo-électriques des métaux fondus.
- Bidwell** : Phys. Review, X, page 756. Propriétés électriques et thermiques de l'oxyde de fer.
- Richards et Richter** : Journ. am. Chem. Soc., XXXIX, page 231. Absence d'hystérésis thermique dans les thermo éléments cuivre-constantan entre 30 et 100°.
- Borelius** : Ann. d. Physik., LII, 4, page 398. Mesure du coefficient Peltier et de la conductibilité thermique.
1918. **Bénédicts** : C. R., CLXVII, page 296. Effet électro-thermique comprenant comme cas spécial l'effet Thomson.
- Caswell et Mc Kay** : Phy. Rev., XII, page 226. Conductibilité et pouvoir thermo-électrique des alliages Bi-Sn.
- Bridgmann** : Proceed. Amer. Acad., LIII, page 269, et Revue de Métallurgie, XVII, Extraits, page 108 (1920). Influence de la pression sur la force thermo-électrique, l'effet Peltier et l'effet Thomson.
- Borelius** : Ann. d. Physik, LIII, 16, page 615. Les propriétés thermo-électriques, comme méthode d'analyse, pour les alliages formés de cristaux mixtes.
- Edward Campbell et William Dorod** : Metall et Chem. Enging., XVIII. Pouvoir thermo-électrique de quelques aciers ordinaires et spéciaux.
- Hunter et Bacon** : Trans. Am. Electrochem. Soc., XXXIII, page 183. Thermo électricité de quelques alliages.
- Borelius** : Ann. d. Physik., LVI, page 388. Vérification de la théorie de Thomson et méthode pour mesurer l'effet Thomson.
- Stéphano Consiglière** : L'Industria, XXXII, page 145, et Revue de Métallurgie, XVI, Extraits, page 181 (1919). Phénomène thermo-électrique observé dans le fer.
1919. **Borelius** : Ann. d. Phys., LX, 4, page 381. Effets thermo-électriques dans des circuits chimiquement homogènes par traitement thermique.
- Bénédicts** : C. R., LXIX, page 578. Thermo-électricité du mercure liquide démontrée au moyen du galvanomètre.
- Sedström** : Ann. d. Physik., LIX, 2, page 134. Effet Peltier et conductibilité thermique et électrique de quelques solutions solides métalliques.
- Cehlhoff et Neumeier** : Deutch. Phy. Gesell. Verh., XXI, page 201. Conductibilité thermique et électrique et pouvoir thermo-électrique du mercure solide et liquide.
- Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers (septembre 1919) (Extraits, Revue de Métallurgie, XVII bis, pages 589 et suivantes, 1920). Série de communications par :
- Fote, Harrison et Fairchild** : Le pyromètre thermo-électrique.
- Adams** : Tables et courbes à utiliser pour la mesure des températures au moyen des couples thermo-électriques.
- Kowalke** : De quelques facteurs influant sur l'emploi des couples thermo-électriques en métaux communs.
- Loehr** : Alliages utilisables pour les couples thermo-électriques et pratique thermo-électrique des métaux communs.
- Basch** : Fabrication et propriétés électriques du constantan.
- Basch** : Fabrication et propriétés électriques de la manganine.
- Lincoln** : Les tubes protecteurs pour couples thermo-électriques.
1920. **Richards et Hall** : Journ. am. Chem. Soc., XLII, page 1550. Points de fusion et propriétés thermo-électriques des isotopes du plomb.
- Bénédicts** : Inst. of Metals (mai 1920). Progrès récents de la thermo-électricité.
- Haughton** : Inst. of Met. (mars 1920). Etude de la force électro-motrice pour la recherche de la constitution des alliages. Influence de la répartition des constituants.
- Butler** : Engineering (juin 1920). La thermo-électricité et la conductibilité électrique des métaux.
- Campbell et Soule** : Journ. Iron and Steel Inst., CII, page 281. Vitesse de réaction dans quelques aciers à 930° C.
- Fischer et Pfeleiderer** : Arbeiten d. Kaiser Wilhelm Inst. f. Kohlen forschung IV, page 440. Force thermo-électrique des alliages Al-Cd à 50 o/o.
- Ingersoll** : Physical Review., XVI, page 126. Propriétés physiques des alliages fer-nickel.
- Pelabon** : Ann. de Phys., XIII, page 169. Pouvoir thermo-électrique de métaux purs.

THERMO-ELECTRICITE DES METAUX ET ALLIAGES

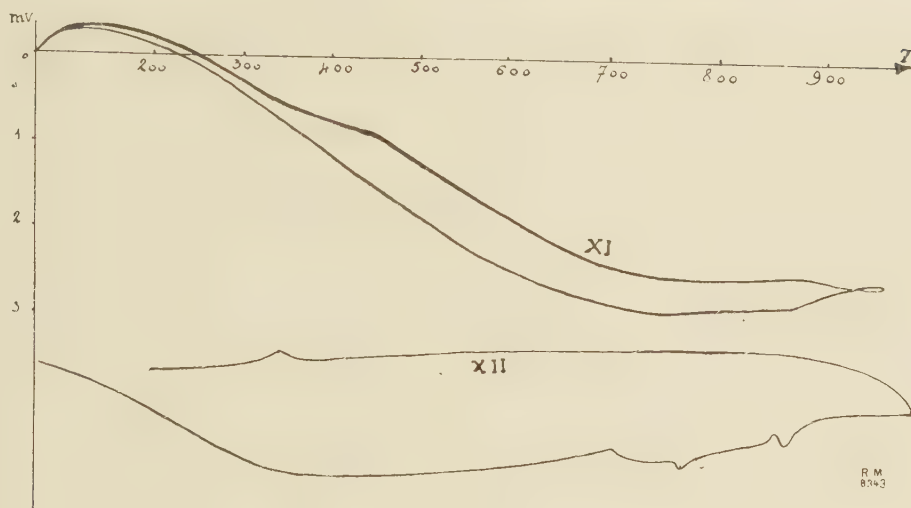


Fig. 98. — Acier rapide recuit.
 Courbe XI : Courbe directe par rapport au fer.
 Courbe XII : Courbe différentielle.



Fig. 100. — Force thermo-électromotrice d'un acier eutectoïde, au carbone, trempé, par rapport au même recuit.

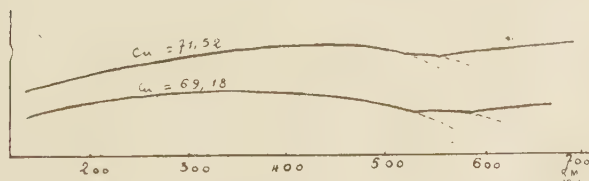
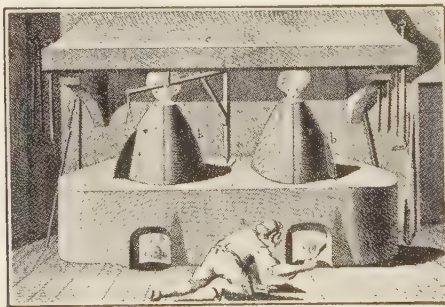


Fig. 101. — Force thermo-électromotrice des bronzes ordinaires par rapport au cuivre, d'après Matsuda.

1921. **Merica** : Chem. and Metall. Eng., XXIV, page 73, Circulaire n° 100 du Bureau of Standards et Revue de Métallurgie, XIX, Extraits, page 126 (1922). Force thermo-électromotrice du nickel par rapport à Ag, Cu et Pt.
- Bingham** : Inst. of Met. (septembre 1920) et Revue de Métallurgie, XVIII bis, page 72 (1921). Force thermo-électromotrice du zinc.
- Bénédicts** : The Homogeneous Electro thermic effect. Généralisation des effets Seebeck, Peltier, Thomson et Bénédicts (effet X). Metallografiska Institute Stockholm.
- Ed. Wickers** : J. Am. Chem. Soc., XLIII, p. 1268, et Revue de Métallurgie, XIX bis, page 391 (1922). Emploi de la thermo-électricité pour déceler la pureté du platine.
1922. **Chevenard** : Revue de Métallurgie, XIX, page 554. Nouveau modèle d'analyseur thermique.
- Bidwell** : Phys. Review., XIX, page 447. Résistance et pouvoir thermo-électrique du germanium métallique de -191° à 675° C.
- Benade** : Phys. Review., XVIII, page 199. Effets thermo-électriques dans le fer et le mercure par suite d'un chauffage dissymétrique.
- Borelius et Cunneson** : Ann. d. Physik., XLVII, 3, page 227. Particularités thermo-électriques du fer trempé.
- Matsuda** : Science reports of the Tohoku Imperial University, XI, page 223. Thermo-électricité des bronzes, bronzes d'aluminium et laitons.
1923. **Smith** : Physical Review, XXII, page 58. Effet d'une tension sur la variation de résistance et sur la force thermo-électromotrice par aimantation.
- Pelabon** : C. R., CLXXVI, page 1305. Sur le pouvoir thermo-électrique des alliages.
- Chevenard** : Chaleur et Industrie (juillet 1923). Application des alliages spéciaux à la pyrométrie.
- Hougen et Miller** : Chemical and Metall. engin., XXIX, page 662 (5 octobre 1923). Contamination des thermo-couples.
- Shaw** : Trans. Royal Soc. Canada, XVII, sect. 3, page 195. — Effets thermo-électriques dans les conducteurs homogènes.
1924. **Bidwell** : Physical Review, XXIII, n° 3 (mars 1924). Résistance électrique et pouvoir thermo-électrique des métaux alcalins.
- Darling et Rinaldi** : Proc. Phys. Soc., XXXVI, page 281. Sur les propriétés thermo-électriques des alliages bismuth.



DEUXIEME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

LES MÉTHODES CHIMIQUES APPLIQUÉES
A L'ÉTUDE DES CONSTITUANTS DES ALLIAGES

Vu et approuvé :

Paris, le 21 avril 1925.

LE DOYEN DE LA FACULTE DES SCIENCES,

M. MOLLIARD

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

P. APPELL

